

Informacja na temat ostatniej Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

W dniach 23 lipca – 1 sierpnia 2016 r w Tbilisi, Gruzja odbyła się 48 Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO), w której wzięło udział 264 uczestników z 67 krajów.

W skład polskiej reprezentacji wchodził:

1. **Mikołaj Świerczyński** – z III klasy I LO im. Mikołaja Kopernika w Łodzi (nauczyciele: dr Justyna Staluska, dr hab. Robert Zakrzewski, mgr Maciej Sienkiewicz), zwycięzca 63. i laureat 16. miejsca w 61. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej,
2. **Adam Klukowski** – z III klasy XIV LO im. St. Staszica w Warszawie (nauczyciele: dr Krzysztof Kuśmierczyk, mgr Agnieszka Kuś), laureat 2. miejsca w 62., 22 miejsca w 61. i 19 miejsca w 60. Krajowej Olimpiady Chemicznej.
3. **Michał Gala** – z III klasy I LO im. I LO im. E. Dembowskiego w Gliwicach (nauczyciele: mgr Katarzyna Czapla, prof. dr hab. Stanisław Krompiec), zwycięzca 61. i laureat 4. miejsca w 62. Krajowej Olimpiady Chemicznej. Zdobywca srebrnego medalu 47 Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Baku.
4. **Dominika Zajkowska** – z III klasy I LO im. Adama Mickiewicza w Białymstoku (nauczyciel: dr Izabela Dobrzyńska), laureatka 3. miejsca w 62. i 7. miejsca w 61. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.

Opiekunami naszej reprezentacji byli profesorowie Wydziału Chemii U.W.: prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik i prof. dr hab. Marek Orlik, którzy również zostali członkami międzynarodowego jury zawodów.

Zawodnicy rozwiązywali 3 zadania laboratoryjne i 8 zadań teoretycznych.

Pierwsze miejsce w klasyfikacji indywidualnej zdobył Andrei Iliescu (Rumunia). Drugie i trzecie miejsce zdobyli zawodnicy z Chin Jingjia Liu i Tianzong Zhang.

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

1. **Michał Gala** – złoty medal (24 miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
2. **Mikołaj Świerczyński** – srebrny medal (42 miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
3. **Adam Klukowski** – srebrny medal (43 miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
4. **Dominika Zajkowska** – srebrny medal (72 miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Proste zadania na równowagi kwasowo-zasadowe i reakcji strąceniowych

Przygotowano roztwór zawierający po 0,05 mola następujących jonów: Pb^{2+} , Ag^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Cu^+ .

Polecenia:

- a. Na podstawie odpowiednich obliczeń, podaj kolejność strącania osadów chlorków po dodaniu roztworu zawierającego jony chlorkowe.
- b. Podaj jakie będzie stężenie jonów Ag^+ w roztworze w momencie rozpoczęcia strącania się osadu Hg_2Cl_2 .
- c. Oblicz stężenie jonów H^+ i pH w roztworze siarkowodoru o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$. Wartości stałych dysocjacji dla tego kwasu wynoszą $K_{a1} = 5,7 \cdot 10^{-8}$; $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$.

W obliczeniach nie uwzględniaj ewentualnego wpływu protolizy.

$$K_{s0}(\text{PbCl}_2) = 1,7 \cdot 10^{-5}, \quad K_{s0}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}, \quad K_{s0}(\text{TlCl}) = 1,9 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{s0}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}, \quad K_{s0}(\text{CuCl}) = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

ZADANIE A2

Ciekły amoniak jako rozpuszczalnik

Gazowy amoniak ulega skropleniu w temperaturze około -33°C . Właściwości chemiczne i fizyczne amoniaku przypominają właściwości wody. Amoniak również ulega reakcji autodysocjacji, ale jest mniej polarny. Z tego powodu amoniak jest na ogół gorszym rozpuszczalnikiem soli niż woda, ale lepiej rozpuszczają się w nim związki organiczne.

Polecenia:

- Zapisz równania reakcji autodysocjacji wody i amoniaku. Zaznacz typy reagentów według teorii kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego.
- Zapisz równanie reakcji dysocjacji amoniaku w wodzie i dysocjacji wody w amoniaku. Zaznacz typy reagentów według teorii kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego.
- Jodek srebra jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, a w amoniaku rozpuszcza się w dużych ilościach ($207\text{ g na } 100\text{ cm}^3\text{ NH}_3$). Wyjaśnij dlaczego?

W amoniaku rozpuszcza się wiele metali w tym litowce, wapniowce a w pewnych warunkach nawet glin. Roztwory sodu w amoniaku są trwałe w temperaturach, w których amoniak jest ciekły, lecz mogą ulegać powolnemu rozkładowi spowodowanemu zachodzeniem reakcji katalizowanej przez sole metali przejściowych i przez światło. Taka sama reakcja zachodzi pomiędzy gazowym amoniakiem i ciekłym sodem w temperaturze około 300°C . W wyniku tej reakcji powstaje biała sól **A** i gaz **B** tworzący z tlenem w stosunku objętościowym 2:1 mieszaninę wybuchową. Na jeden mol przereagowanego sodu powstaje pół mola gazu **B**.

Polecenia:

- Podaj wzory sumaryczne związków **A** i **B**.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równania reakcji sodu z wodą oraz reakcji ciekłego sodu z gazowym amoniakiem.
- Zapisz równanie reakcji soli **A** z wodą w formie drobinowej (cząsteczkowo-jonowej).

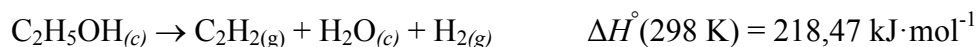
ZADANIE A3

Efekty cieplne reakcji chemicznych

W tablicy zestawiono standardowe entalpie tworzenia wybranych reagentów :

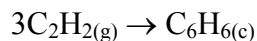
wzór sumaryczny	$\Delta H^{\circ}_{\text{tw}} (298\text{ K})$ [kJ·mol ⁻¹]	wzór sumaryczny	$\Delta H^{\circ}_{\text{tw}} (298\text{ K})$ [kJ·mol ⁻¹]
C ₆ H _{6(c)}	49,03	CO _{2(g)}	-393,52
C ₂ H ₅ OH _(c)	-277,60	H ₂ O _(c)	-285,83

Dodatkowo dla reakcji tworzenia etynu z etanolu obliczony standardowy efekt cieplny wynosi:



Polecenia:

- a. Oblicz standardowy efekt cieplny reakcji tworzenia ciekłego benzenu z gazowego etynu w temperaturze $T = 298 \text{ K}$ według poniższej reakcji:



- b. Oblicz standardową entalpię tworzenia gazowego etynu w temperaturze $T = 298 \text{ K}$.

ZADANIE A4

„Próby” w chemii organicznej

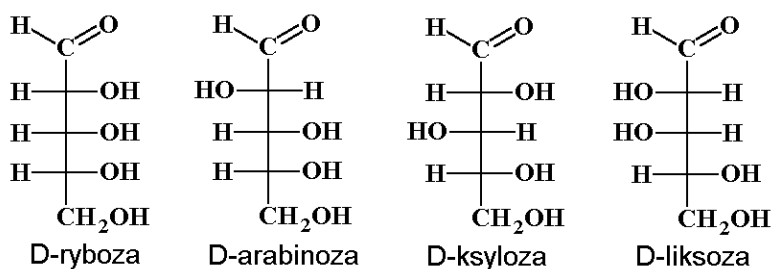
- a. Czy przy pomocy prób Trommera, Tollensa lub próby jodoformowej można rozróżnić:
- etanal od propan-1-olu
 - aceton od pentan-3-onu
- b. Napisz równania reakcji dla wybranych substratów ulegających tym reakcjom.
- c. Dla każdej z wymienionych prób podaj warunki przeprowadzenia reakcji. Przygotuj opis czynności i zachodzących zmian (wytrącanie osadu, zmiana barwy itp.).

ZADANIE A5

Glikozydy

Dość liczną grupę związków organicznych występujących w przyrodzie stanowią glikozydy. Są to pochodne form pierścieniowych cukrów, w których półacetalowe grupy hydroksylowe są zastąpione inną grupą organiczną. Rozróżniamy między innymi O-glikozydy (reszta OR zamiast grupy OH) i N-glikozydy (reszta NHR albo NR₂ zamiast grupy OH).

Poniżej zaprezentowane są wzory łańcuchowe Fischera aldopentoz szeregu konfiguracyjnego D:

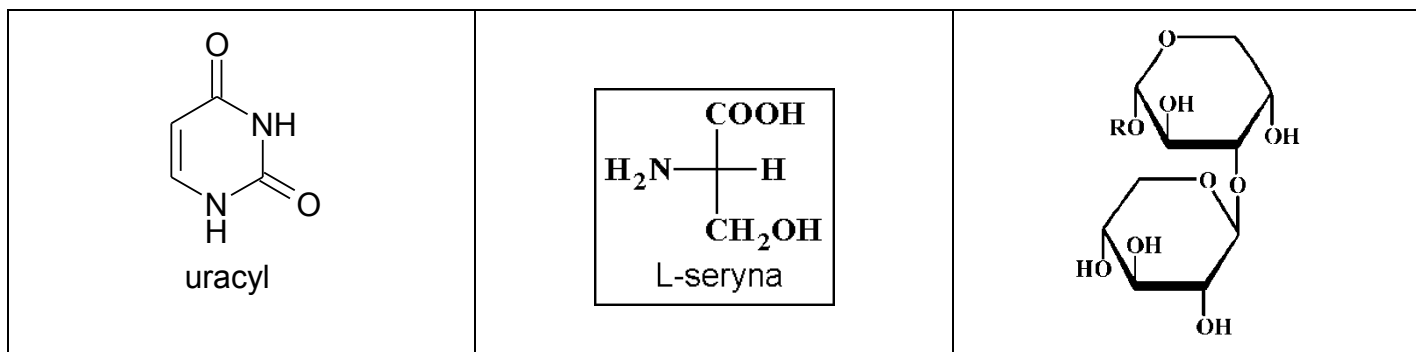


Polecenia:

- a. Narysuj wzory Hawortha form pierścieniowych: pięciocząłowej (furanozowej) i sześciocząłowej (piranozowej) D-rybozy w postaci anomerów β .
- b. Narysuj wzór urydyny, nukleozydu utworzonego z D-rybozy i uracylu.
- Fragment RNA, N-glikozyd, D-ryboza w postaci anomeru β formy furanozowej.*
- c. Narysuj wzór O-glikozydu utworzonego z D-ksylozy (forma piranozowa, anomer β) i łańcucha bocznego seryny. Jest to często występujący składnik w glikoproteinach.

- d. Poniżej podany jest wzór pewnego disacharydu, składnika niektórych glikozydów roślinnych, złożonego z dwóch pentoz.

Zidentyfikuj te monosacharydy (podaj ich nazwy) oraz określ konfiguracje (α czy β) w dwóch pozycjach anomerycznych.



UWAGA: ZAWODNICY PRZYGOTOWUJĄCY SIĘ DO FINAŁU OLIMPIADY POWINNI PRZECZYTAĆ ZAMIESZCZONĄ NA KOŃCU INSTRUKCJĘ WYKONYWANIA ANALIZY ILOŚCIOWEJ

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Wpływ protolizy na równowagi reakcji strąceniowych

Obliczanie rozpuszczalności soli trudnorozpuszczalnych na podstawie zależności wynikających tylko z iloczynu rozpuszczalności jest możliwe i nie prowadzi do dużych błędów tylko w przypadkach, gdy żaden z jonów trudnorozpuszczalnej soli nie wchodzi w inne reakcje. Często jony soli trudnorozpuszczalnych biorą jednak udział w różnych dodatkowych reakcjach, np. kompleksowania lub dysocjacji, które należy uwzględnić w obliczeniach.

W laboratorium przygotowano dwie sole: octan srebra oraz fluorek wapnia.

$pK_{s0}(\text{octan srebra}) = 5,2$, $pK_{s0}(\text{CaF}_2) = 10,5$, $pK_a(\text{kwas octowy}) = 4,8$; $pK_a(\text{HF}) = 3,2$.

Polecenia:

- Oblicz rozpuszczalność octanu srebra w wodzie bez uwzględnienia protolizy, a następnie z uwzględnieniem protolizy dla roztworu o $\text{pH}=2,0$.
- Oblicz jakie będzie stężenie jonów wapnia w roztworze będącym w równowadze z osadem fluorku wapnia, dla trzech różnych wartości pH : 1. $\text{pH} = 7,0$; 2. $\text{pH} = 5,0$; 3. $\text{pH} = 2,0$. W którym przypadku skorzystanie z uproszczonego wzoru na rozpuszczalność, bez uwzględnienia protolizy, jest uzasadnione?

ZADANIE B2

Rodzina nadjodanów

Do kolby zawierającej 100 ml wody dodano 39 g jodanu(V) sodu oraz 35 g stałego wodorotlenku sodu. Roztwór intensywnie ogrzano, a następnie nasycano gazowym chlorem. Roztwór poreakcyjny ochłodzono powoli do temperatury pokojowej, a wykrystalizowany biały osad oddzielono od roztworu, przemyto wodą i wysuszono w temperaturze 110 °C. Masa otrzymanego produktu wyniosła 56,25 g. Próbkę stałego produktu zbadano z wykorzystaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej i na podstawie dyfraktogramu proszkowego stwierdzono, że zawiera ona jedną fazę krystaliczną – bezwodny związek **A**. Wykonana analiza elementarna pozwoliła ustalić zawartości sodu, jodu i tlenu w soli **A**, które wynoszą odpowiednio: 23,5 %_{wag.}, 43,1 %_{wag.} i 32,7 %_{wag.}.

Próbkę związku **A** o masie 10 g rozpuszczono w 20 ml wody i dodano 5,5 ml stężonego kwasu azotowego(V). Z roztworu ochłodzonego do 20 °C po kilku godzinach wykrystalizowano białe kryształy związku **B**. Stwierdzono, że w wyniku reakcji wodnego roztworu soli **B** z azotanem(V) potasu wytrąca się biały osad trudnorozpuszczalnego związku. Inne badania wykazały, że zakwaszony roztwór związku **B** wykazuje silne własności utleniające, m.in. umożliwiające utlenienie jonów manganu(II) do anionów manganianowych(VII).

Próbkę związku **A** wygrzewano w tyglu porcelanowym w temperaturze około 320 °C do stałej masy. Ubytek masy, związany z reakcją kondensacji, wyniósł 6,1 %_{wag.}. Stwierdzono także, że otrzymana próbka zawierała jedynie sól **C**.

Analiza struktur krystalicznych związków **A**, **B** i **C** potwierdziła, że są to związki o budowie jonowej. Jod w związkach **A** i **C** ma liczbę koordynacyjną równą 6, natomiast anion w związku **B** ma koordynację czworościenną. W związkach **A** i **B** podsieci anionowe zbudowane są z pojedynczych, izolowanych jednostek strukturalnych, natomiast w związku **C** anion ma budowę dimeryczną.

Polecenia:

- Ustal wzór związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Podaj zbilansowane równanie reakcji otrzymywania związku **A**, będącego produktem utlenienia jodanu(V) sodu chlorem w roztworze zasadowym. Zapisz równanie reakcji w formie cząsteczkowej.
- Zaproponuj wzór związku **B**. Odpowiedź krótko uzasadnij.
- Napisz i zbilansuj równanie reakcji utleniania jonów manganu(II) do jonów manganianowych(VII) za pomocą wodnego roztworu soli **B**. Podaj równanie reakcji w formie jonowej.
- Ustal wzór związku **C**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Naszkiecuj oraz krótko omów budowę przestrzenną anionów w związkach **A** i **C**.
- Napisz równanie reakcji hydrolizy (zapisane w formie jonowej) anionów soli **C**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,008 g/mol; O – 16,00 g/mol; Na – 22,99 g/mol; I – 126,90 g/mol

ZADANIE B3

Promienie atomowe, van der Waalsa i jonowe

Przy analizie budowy krystalicznej pierwiastków i związków chemicznych często przyjmuje się założenie, że atomy i jony, a czasem nawet całe cząsteczki, mają kształt kul o określonych promieniach i że stykają się one ze sobą. Część oddziaływań między atomami, jonami i cząsteczkami w ciele stałym nie zależy od wzajemnej orientacji oddziałujących obiektów, a jedynie od odległości między nimi. Oddziaływania takie nazywane są izotropowymi a ich przykładem są oddziaływania jonowe (Coulombowskie) i dyspersyjne (van der Waalsa). W przypadku, gdy są one dominujące, struktury krystaliczne wielu pierwiastków i związków chemicznych mogą być wyprowadzone ze struktur najgęstszego upakowania (ułożenia) kul. Wapń jest metalem, który krystalizuje w temperaturze pokojowej w układzie regularnym i tworzy sieć ściennie (płasko) centrowaną, która jest siecią regularną najgęstszego upakowania kul. Każdy atom wapnia sąsiaduje w tej sieci z 12 innymi atomami wapnia. Strukturę tę można wyprowadzić z warstw najgęstszego upakowania kul ułożonych w sekwencji ABCABC....

Polecenia:

- a. Naskicuj komórkę elementarną kryształu wapnia i zaznacz w niej pozycje atomów wapnia.
- b. Ile atomów wapnia przypada na jedną komórkę elementarną?

Podstawą dyfraktometrii rentgenowskiej jest zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej. „Odbicie” promieni X następuje na skutek interferencji promieniowania wzbudzonego na poszczególnych atomach ciała krystalicznego i dlatego nazywane jest odbiciem interferencyjnym. Zachodzi ono od zespołu równoległych płaszczyzn sieciowych (hkl) o odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl} .

Warunek dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej opisuje równanie Braggów–Wulfa:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta.$$

Korzystając z tego równania, znając długość fali λ i kąty odbicia θ , można obliczyć odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} (liczba n nosi nazwę rzędu odbicia i może przyjmować wartości kolejnych liczb całkowitych 1, 2, ...). Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} są ściśle związane z parametrami komórki elementarnej i na przykład dla układu regularnego zależność ta jest następująca (tzw. równanie kwadratowe):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \text{ gdzie } a \text{ jest długością krawędzi komórki elementarnej.}$$

Dyfraktometria rentgenowska jest techniką umożliwiającą badania szerokiego zakresu materiałów, głównie w postaci ciał stałych. Podstawowymi obszarami zastosowań tej techniki jest analiza jakościowa i ilościowa materiałów polikrystalicznych oraz badania strukturalne.

Polecenia:

- c. Wyznacz promień metaliczny wapnia, wiedząc, że promieniowanie rentgenowskie o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ daje refleks pierwszego rzędu pochodzący od rodziny płaszczyzn (111) pod kątem $2\theta = 27,56^\circ$.
- d. Wyznacz promień van der Waalsa atomów ksenonu, wiedząc, że krystaliczny ksenon jest izostrukturalny z metalicznym wapniem i refleks drugiego rzędu pochodzący od płaszczyzn (001) zarejestrowany przy użyciu promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ znajduje się przy kącie $\theta = 14,55^\circ$.

Tlenek wapnia krystalizuje w układzie regularnym i jest izostrukturalny z chlorkiem sodu. Strukturę tą można rozpatrywać jako dwie przenikające się struktury najgęstszego upakowania przesunięte względem siebie wzdłuż krawędzi komórki elementarnej o połowę jej długości. Każdy kation wapnia otoczony jest przez sześć anionów tlenkowych znajdujących się w narożach oktaedru i odwrotnie każdy anion tlenkowy otoczony jest przez sześć kationów. Kationy wapnia znajdują się więc w lukach oktaedrycznych podsieci anionowej.

Polecenia:

- e. Naskicuj komórkę elementarną tlenku wapnia.
- f. Wyznacz promień jonowy kationu wapnia, wiedząc, że promień jonowy anionu tlenkowego wynosi $1,36 \text{ \AA}$, a promieniowanie rentgenowskie o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ daje refleks drugiego rzędu pochodzący od rodziny płaszczyzn (110) pod kątem $2\theta = 53,84^\circ$.
- g. Porównaj promień jonowy kationów wapnia z promieniem metalicznym wapnia. Z czego wynika różnica?

Fluorek wapnia (minerał fluoryt) również krystalizuje w układzie regularnym i tworzy sieć ściennie centrowaną. Każdy jon wapnia otoczony jest w strukturze krystalicznej przez osiem anionów fluorkowych znajdujących się w narożach sześcianu, a każdy anion fluorkowy przez cztery kationy wapnia zlokalizowane w wierzchołkach tetraedru. Struktura fluorytu może być wyprowadzona ze struktury najgęstszego upakowania kationów wapnia, w której aniony fluorkowe ułożone są w lukach tetraedrycznych.

Polecenia:

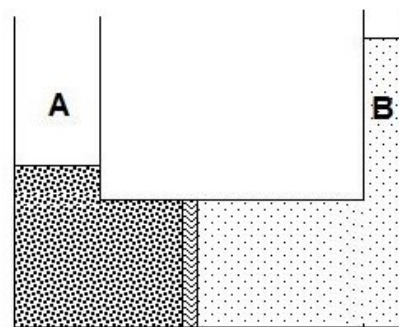
- h. Naskicuj komórkę elementarną fluorytu.
- i. Wyznacz promień jonowy anionów fluorkowych, wiedząc, że refleks pierwszego rzędu pochodzący od płaszczyzn (131) zarejestrowany przy użyciu promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ znajduje się przy kącie $2\theta = 55,78^\circ$.
- j. Porównaj promień jonowy anionów fluorkowego i tlenkowego. Skomentuj zaobserwowaną różnicę.

ZADANIE B4

Ciśnienie osmotyczne

Jeśli układ podzielimy półprzepuszczalną membraną (jak na rysunku poniżej) i po stronie A umieścimy czysty rozpuszczalnik, którego cząsteczki mogą swobodnie przechodzić przez tę membranę, a po stronie B roztwór złożony z tego samego rozpuszczalnika i rozpuszczonej w nim substancji, której cząsteczki nie mogą przejść przez membranę ponieważ są większe niż pory w membranie, to w układzie nastąpi przepływ czystego rozpuszczalnika do roztworu. Upraszczając zagadnienie można powiedzieć, że układ dążąc do osiągnięcia stanu równowagi dąży do wyrównania stężeń po obu stronach membrany, a ponieważ możliwy jest tylko przepływ rozpuszczalnika, to roztwór po stronie B jest rozcieńczany. Oczywiście samo rozcieńczanie roztworu nigdy nie doprowadzi do równowagi w układzie, pomimo że układ pozostaje w stałej temperaturze.

Jeśli jednak opisany wyżej układ ma kształt jak pokazano na rysunku obok, przepływający z ramienia A do B czysty rozpuszczalnik doprowadzi do wzrostu poziomu cieczy w ramieniu B, a więc i do wzrostu ciśnienia w tej części układu. Równie dobrze, zamiast wzrostu poziomu cieczy w części B, można tu wytworzyć odpowiednie ciśnienie dowolną metodą i przy odpowiedniej wartości tego ciśnienia osiągnięta zostanie równowaga, a przepływ rozpuszczalnika zostanie zatrzymany.



Wytworzona różnica ciśnień nazywa się ciśnieniem osmotycznym i dopiero to ciśnienie pozwala osiągnąć równowagę w układzie. Ciśnienie osmotyczne oznaczamy zwykle jako π i mierzymy w paskalach, $[\text{Pa}] = [\text{N/m}^2]$. Przy pewnych założeniach upraszczających wyprowadzono wzór na zależność ciśnienia osmotycznego od stężenia roztworu pozostającego w równowadze z czystym rozpuszczalnikiem oddzielonym od roztworu półprzepuszczalną membraną:

$$\pi \approx c \cdot R \cdot T, \quad (1)$$

gdzie: π - ciśnienie osmotyczne, c - stężenie molowe roztworu, R - stała gazowa i T - temperatura układu.

Wzór ten można stosować przy małych stężeniach roztworu.

W trzech doświadczeniach użyto przyrządu zwanego osmometrem, o kształcie zbliżonym do pokazanego na rysunku. Doświadczenia prowadzono w stałej temperaturze $T = 300,0 \text{ K}$. Jako rozpuszczalnik stosowano toluen, a substancją rozpuszczoną był antracen ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$; $M_w = 178,22 \text{ g/mol}$). Do części B osmometru wprowadzano zawsze $5,00 \text{ cm}^3$ roztworu, a część A napełniano taką ilością rozpuszczalnika lub roztworu, żeby na początku eksperymentu poziomy cieczy w obu ramionach przyrządu były równe. Gęstość toluenu w temperaturze 300 K wynosi $\rho = 0,861 \text{ g/cm}^3$ i można przyjąć, że gęstość roztworu antracenu jest taka sama.

Doświadczenie 1. W części A, którą stanowi rurka o średnicy wewnętrznej $d_{A1} = 10,0 \text{ mm}$ umieszczono czysty toluen, a w części B (rurka o średnicy wewnętrznej $d_{B1} = 5,0 \text{ mm}$) roztwór o stężeniu $35,6 \text{ mg}$ antracenu w 1 dm^3 toluenu. Układ pozostawiono w stałej temperaturze do osiągnięcia równowagi.

Doświadczenie 2. Użyto osmometru, w którym rurka w części A pozostała ta sama, a rurka w części B miała średnicę wewnętrzną $d_{B2} = 1,0 \text{ mm}$ i przeprowadzono doświadczenie identyczne jak w doświadczeniu 1.

Doświadczenie 3. Osmometr z doświadczenia 2 napełniono w części A roztworem zawierającym $71,2 \text{ mg}$ antracenu w 1 dm^3 toluenu, a w części B ten sam roztwór co w doświadczeniach 1 i 2 ($35,6 \text{ mg}$ antracenu w 1 dm^3 toluenu). Objętość obu roztworów wynosiła 5 cm^3 , a poziomy cieczy w A i B były na początku równe (jak w doświadczeniach 1 i 2). Układ pozostawiono w stałej temperaturze do osiągnięcia równowagi.

Polecenia:

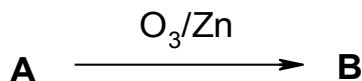
- Oblicz ciśnienie osmotyczne, π_{01} , jakie wytworzyłyby się w doświadczeniu 1 oraz odpowiadającą temu ciśnieniu różnicę poziomów cieczy, Δh_{01} , w ramionach A i B osmometru, jeśli pominiemy zmianę stężenia w ramieniu B spowodowaną przepływem rozpuszczalnika.
- Wyprowadź ogólny wzór na zależność objętości cieczy jaka przepływa przez membranę od średnic rurek osmometru, d_A i d_B przy założonej zmianie poziomów cieczy w ramionach osmometru $\Delta h = \Delta h_A + \Delta h_B$ (dla uproszczenia zapisu równania można oznaczyć stosunek średnic jako: $d_A/d_B = r$).

- c. Oblicz jaka maksymalna objętość rozpuszczalnika musiałaby przepłynąć z A do B, aby spowodować wzrost różnicy poziomów w A i B równą obliczonej wcześniej wartości Δh_{01} . Jakie w tym przypadku byłoby końcowe stężenie roztworu w B, c_{k1} ? Jaka jest względna zmiana objętości roztworu w B? Jeśli zmiana ta jest większa niż 1 % wykonaj obliczenia z poleceń **d** i **e** uwzględniając wpływ rozcieńczania roztworu B w trakcie osmozy na wartość równowagowego ciśnienia osmotycznego, π_{k1} .
- d. Oblicz rzeczywistą różnicę poziomów cieczy w osmometrze, Δh_1 , oraz objętość toluenu, ΔV_1 , jaka musi przepłynąć z A do B przez półprzepuszczalną membranę w doświadczeniu 1. Należy, uwzględnić zmianę stężenia roztworu w części B osmometru.
- e. Oblicz równowagowe stężenie molowe, c_{R1} , antracenu w toluenie w części B osmometru oraz odpowiadające mu ciśnienie osmotyczne, π_{R1} .
- f. Oblicz objętość rozpuszczalnika, ΔV_2 , jaka przepłynie przez półprzepuszczalną membranę w doświadczeniu 2 korzystając ze wzoru wyprowadzonego w poleceniu **b**. Sprawdź czy eksperyment pozwala na zastosowanie przybliżenia z polecenia **a** (por. kryterium z polecenia **c**. o zmianie objętości mniejszej niż 1 %). Oblicz końcowe stężenie molowe, c_{k2} , antracenu w części B osmometru i ciśnienie osmotyczne, π_{k2} .
- g. Z równania (1) wyprowadź równanie na ciśnienie osmotyczne w układzie złożonym z dwóch rozdzielonych membraną półprzepuszczalną roztworów tych samych substancji o różnych stężeniach. Oblicz ciśnienie osmotyczne, π_{k3} , wytworzone w doświadczeniu 3 oraz odpowiadającą mu różnicę poziomów cieczy, Δh_3 , w ramionach A i B osmometru.
- h. Oblicz objętość rozpuszczalnika, ΔV_3 , jaka przepłynie przez półprzepuszczalną membranę w doświadczeniu 3. Sprawdź czy eksperyment pozwala na zastosowanie przybliżenia z polecenia **a** (por. kryterium z polecenia **c**. o zmianie objętości mniejszej niż 1 %). Oblicz końcowe stężenie molowe antracenu, c_{kA3} i c_{kB3} , odpowiednio w częściach A i B osmometru. Oblicz kolejne przybliżenie ciśnienia osmotycznego, π_{k3} , oraz odpowiadającą mu różnicę poziomów cieczy w A i B przyjmując gęstość roztworów równą gęstości toluenu.

ZADANIE B5

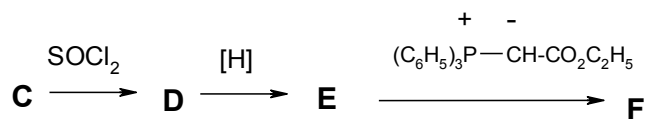
Krótkie zadania z chemii organicznej

I. Aby zidentyfikować węglowodór **A**, po stwierdzeniu, że odbarwia wodę bromową, poddano go reakcji ozonolizy w obecności Zn i otrzymano jedynie związek **B** o masie molowej 142 g/mol. Związek **B** poddano dalszym próbom i stwierdzono, że nie tworzy lustra srebrowego w reakcji z Ag_2O , ale ulega reakcji haloformowej.



- a. Czy na podstawie tych informacji można jednoznacznie określić strukturę węglowodoru **A**?
- b. Zaproponuj prawdopodobne struktury związków **A** i **B**.

II. Kwas karboksylowy **C** poddano reakcji z SOCl_2 i otrzymano związek **D**, z którego po redukcji powstał związek **E** o masie molowej o 16u mniejszej od masy molowej kwasu **C**. Po reakcji związku **E** z trifenylokarboetoksymetylenofosforanem otrzymano związek **F** o masie molowej 184 g/mol.



c. Przedstaw wzory szkieletowe związków **C**, **D**, **E**, **F**, jeżeli wiadomo, że związek **C** w swojej strukturze zawiera pewną liczbę 2° atomów węgla oraz jeden 3° atom węgla połączony z dwoma 1° atomami węgla.

III. Aminokwas (74,1 mg) poddano reakcji z nadmiarem kwasu HNO_2 i zebrano $10,1 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ w warunkach normalnych (metoda van Slayke'a).

d. Który z aminokwasów użyto do reakcji : walinę, prolinę, fenyloalaninę czy leucynę?

e. Przedstaw schemat odpowiedniej reakcji.

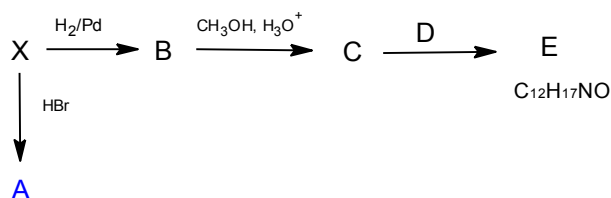
f. Przedstaw wzory przestrzenne i projekcje Fischera enancjomerów (*R*)- oraz (*S*)-leucyny. Którym enancjomerem jest L-leucyna?

ZADANIE B6

Synteza organiczna

Związek **X** jest substancją rozpuszczającą się w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego.

- W wyniku reakcji związku **X** z HBr powstaje związek **A** (w postaci mieszaniny racemicznej). Wzór sumaryczny związku **A**: $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrO}_2$.
- Związek **X** poddany reakcji uwodornienia w obecności katalizatora palladowego przekształca się w produkt **B**, który poddany reakcji z metanolem w obecności katalitycznych ilości kwasu siarkowego przekształca się w związek **C**.
- W wyniku reakcji związku **C** ze związkiem **D** powstaje związek **E** o wzorze sumarycznym $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$.
- Związek **D** powstaje w reakcji aniliny z jodkiem metylu.



Polecenia:

Na podstawie powyższych informacji i wiedząc, że związek **X** zawiera nierozgałęziony łańcuch alifatyczny i nie może występować w postaci stereoizomerów:

- Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C** i **D**.
- Podaj wzór i nazwę związku **X**.
- Zaproponuj izomery konstytucyjne związku **X**, które będą wykazywały pewien rodzaj stereoizomerii, ale pozostaw nierozgałęziony łańcuch alifatyczny i nie wprowadzaj zmian w obrębie grupy funkcyjnej obecnej w związku **X**. Napisz wzory i nazwy tych izomerów.

- d. Napisz wzory enancjomerów związku A.
- e. Napisz produkt reakcji aniliny z równomolową ilością kwasu octowego. Czy powstający związek będzie się rozpuszczał w wodzie, odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE B7

Reakcje związków aromatycznych i heteroaromatycznych

Pochodne benzenu oraz związki heteroaromatyczne należą do kluczowych elementów strukturalnych wchodzących w skład wielu ważnych związków organicznych, w tym syntetycznych leków oraz znaczącej grupy związków pochodzenia naturalnego np. niektórych witamin, aminokwasów czy alkaloidów.

Poniżej opisano siedem związków aromatycznych lub heteroaromatycznych. Na podstawie danych z magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. NMR) zamieszczonych w tabeli oraz dodatkowych informacji **zidentyfikuj związki A-G** oraz podaj produkty powstałe w reakcjach przedstawionych na schematach. Dla ułatwienia, dla wybranych związków w nawiasach podano masy molowe w g/mol.

Tabela: Dane NMR dla związków A-G

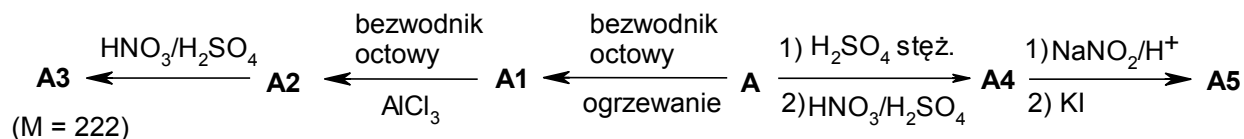
(Na widmach protonowych związków A-G zawsze występują sygnały w obszarze 6-8,5 ppm.)

Związek	Liczba pików w ^{13}C NMR	^1H NMR: Piki spoza obszaru 6-8,5 ppm	^1H NMR: względna intensywność (piki 6-8,5 ppm : pozostałe piki)
A	4	3,5 ppm (s)	5 : 2
B	4	2,3 ppm (s)	4 : 3
C	9	3,4 ppm (s)	3 : 1
D	7	2,3 ppm (s); 3,0 ppm (s) względna intensywność 3 : 1	1 : 1
E	10	5,4 ppm (s)	7 : 1
F	2	brak	nie dotyczy
G	8	brak	nie dotyczy

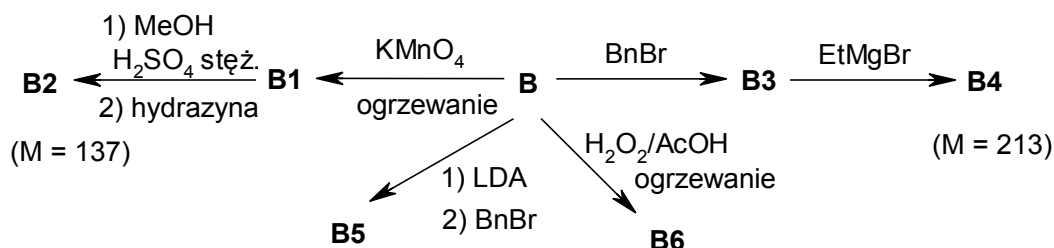
Widma wykonano w CDCl_3 ; s – singlet

Informacje o związkach A-G

I. Substancje **A** i **B** to izomery konstytucyjne o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$. Związki te wykazują charakter zasadowy, przy czym **A** jest słabszą zasadą. **B** natomiast dużo trudniej ulega reakcjom substytucji elektrofilowej.



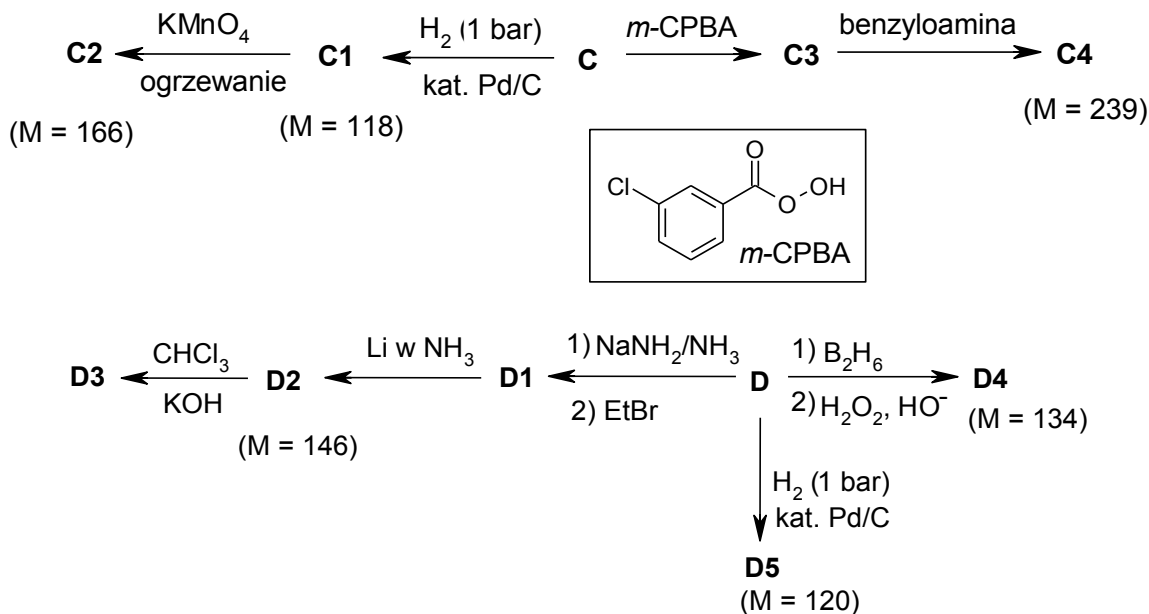
Związek **B** został użyty między innymi w syntezie leku (**B2**) stosowanego w leczeniu gruźlicy.



(LDA - diizopropylamidek litu)

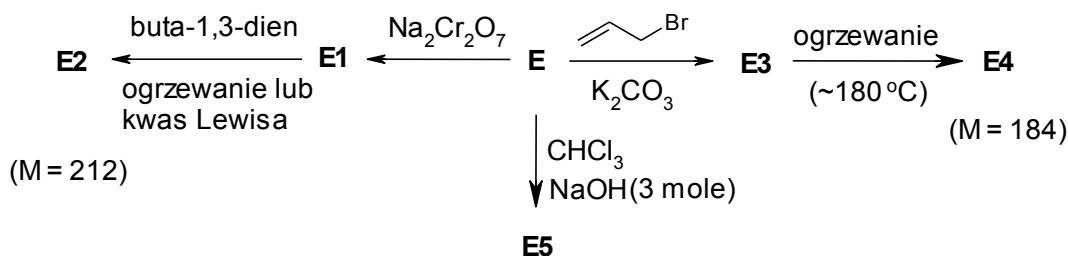
II. Związki **C** i **D** to węglowodory o masie molowej 116 g/mol.

Na widmie ^{13}C NMR związku **C1** jest 5 pików natomiast dla **C2** widoczne są cztery piki.

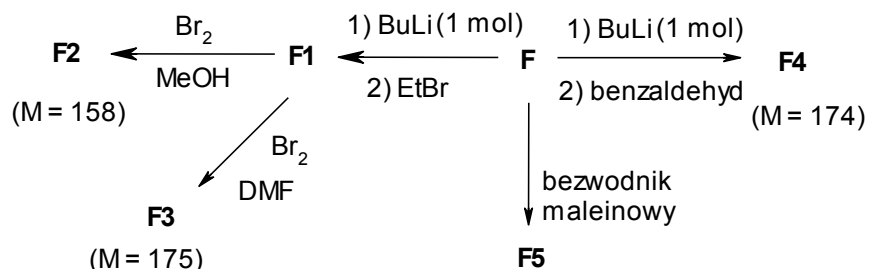


III. Związek **E** o masie molowej 144 g/mol zbudowany jest z węgla (83,3%), wodoru (5,6%) oraz tlenu.

Jedna z witamin jest pochodną związku **E1**. Na widmie ^{13}C NMR **E1** widocznych jest 5 pików. Intensywne utlenianie (KMnO_4) związków **E** lub **E1** prowadzi do produktu **C2**.

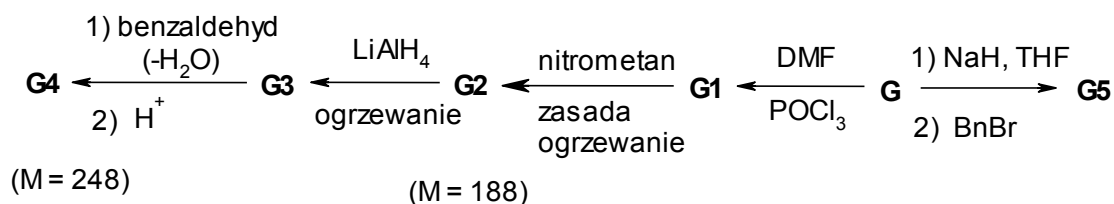


IV. Związek **F** jest niskowrzącą cieczą (t.w. 32°C) o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. Na widmie protonowym widoczne są dwa multiplety o względnych intensywnościach 1:1. Produkty **F2** i **F5** mogą tworzyć się jako mieszaniny diastereoizomerów. Na widmach ^{13}C NMR czystych diastereoizomerów tych związków występują odpowiednio 8 i 4 piki.



(DMF – dimetyloformamid)

V. **G** jest związkiem krystalicznym o wzorze sumarycznym C_8H_7N . Mimo obecności azotu nie ma charakteru zasadowego, a do jego otrzymania można wykorzystać związek **A**. Związek **G** bardzo łatwo ulega reakcjom substytucji elektrofilowej. Może być użyty do syntezy biogennej aminy **G3**, która w organizmach żywych wytwarzana jest z pewnego aminokwasu.



(DMF – dimetyloformamid; THF - tetrahydrofuran)

ZADANIE B8

Izomeryczne węglowodory

Związki **A** i **B** to dwa izomeryczne węglowodory. W wyniku spalania całkowitego 6,81 g związku **A** powstaje CO_2 zajmujący objętość $11,2 \text{ dm}^3$ w warunkach normalnych. Związek **A** w reakcji z wodą w warunkach (i) daje mieszaninę związków **C** i **D**, natomiast związek **B** w tych samych warunkach prowadzi głównie do produktu **D**. Poddanie związku **A** działaniu warunków (ii) ponownie prowadzi do powstania związków **C** i **D**, natomiast związek **B** prowadzi w tych warunkach głównie do produktu **E**. Wiadomo również, że liczba sygnałów na widmie ^1H NMR związku **C** jest dwa razy mniejsza niż liczba sygnałów na widmie związku **D**.

Charakterystyczne pasma z zakresu 4000 do 1500 cm^{-1} widoczne na widmach IR związków **A-C**:

Związek A: $2976\text{-}2922 \text{ cm}^{-1}$ (silne), 2063 cm^{-1} (słabe)

Związek B: 3307 cm^{-1} (silne), $2968\text{-}2938 \text{ cm}^{-1}$ (silne), 2120 cm^{-1} (średnie)

Związek C: $2979\text{-}2908 \text{ cm}^{-1}$ (silne), 1716 cm^{-1} (silne)

Polecenia:

- Ustal wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C**, **D** i **E**.
- Zaproponuj warunki przeprowadzonych reakcji (i) oraz (ii).

ZADANIE B9

Minimum informacji

Ustal wzory strukturalne związków **K-N** oraz związku **X** na podstawie poniższych informacji oraz wiedząc, że w przypadku każdego ze związków **K-N** widoczny jest tylko jeden sygnał na jednym spośród widm ^1H , ^{19}F lub ^{13}C NMR.

- Węglowodór **K** zawiera 87,4% masowych węgla.
- Związek **L** zawiera 22% masowych węgla, 52,3% fluoru oraz azot, a pod wpływem ogrzewania rozkłada się z wydzieleniem cząsteczki gazu o masie 28 g/mol .
- Związek **M** w wyniku ozonolizy daje wyłącznie kwas octowy.

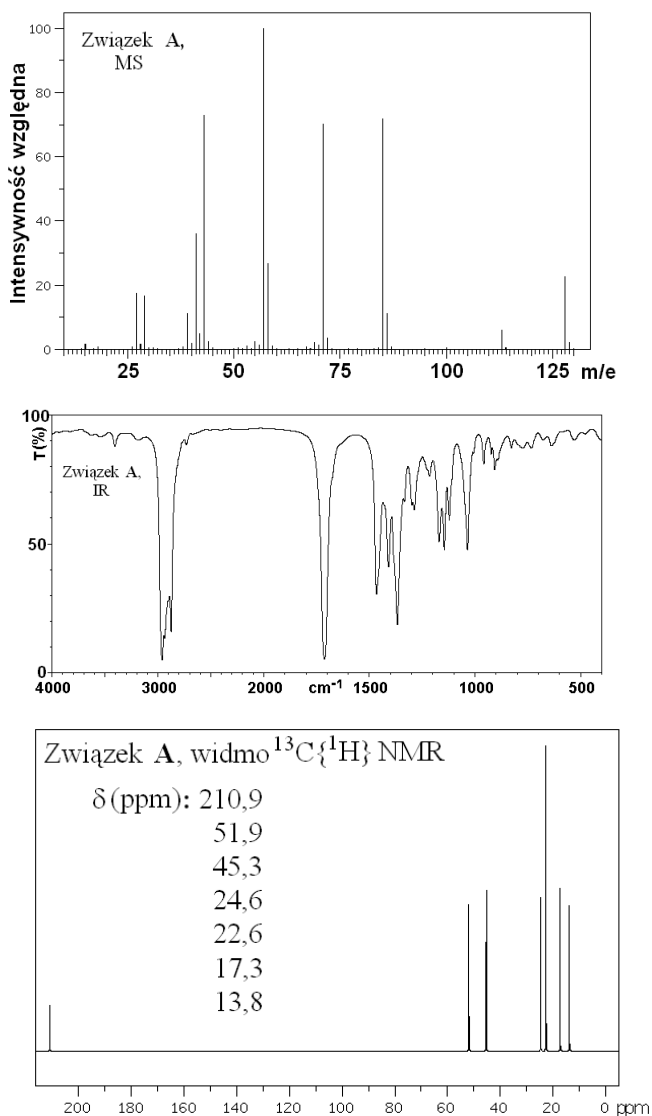
- iv. Związek **N** o wzorze sumarycznym $C_6O_4H_6$, który w wyniku reakcji z cykloheksa-1,3-dienem, a następnie hydrolizy, dekarboksylacji i redukcji daje związek **X**. Na widmach 1H oraz ^{13}C NMR związku **X** występują po 2 sygnały.

ZADANIE B10

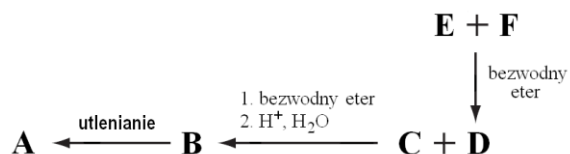
Identyfikacja feromonu

Jeden z laureatów Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 2016 r. zajmował się również dydaktyką chemii. Opublikował między innymi prostą metodę syntezy feromonu ostrzegawczego u niektórych gatunków mrówek.

Widma MS (spektrometrii mas), IR (absorpcyjne w podczerwieni) oraz ^{13}C NMR (standardowe węglowego rezonansu magnetycznego) tego feromonu (Związek **A**) pokazane są poniżej:

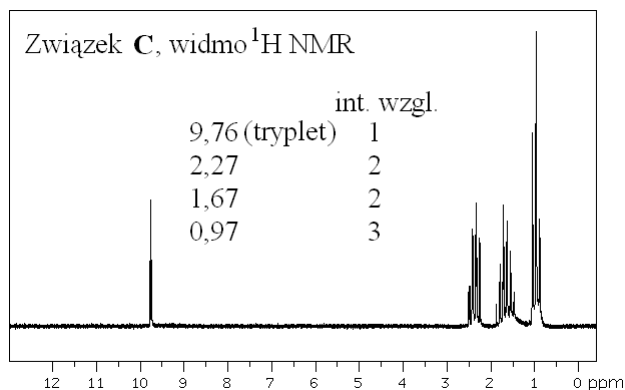


Syntezę tego związku można zaplanować następująco:



Związek **E** jest organiczny, natomiast **F** jest odczynnikiem nieorganicznym.

Związek **C** charakteryzuje się następującym widmem ^1H NMR (protonowego rezonansu magnetycznego):



Wiadomo, że związki **A**, **B** i **C** zawierają tylko węgiel, wodór i tlen.

Uwaga! Załączone widma nie zawierają „obcych” sygnałów np. od rozpuszczalników i standardów.

Polecenia:

- Na podstawie widma ^1H NMR zidentyfikuj związek **C** (podaj wzór strukturalny skrócony) i zinterpretuj cztery grupy sygnałów na widmie.
- Wskaż pik jonu molekularnego (**M**) w widmie MS związku **A**; podaj przyczynę występowania w widmie piku **M**+1.
- Podaj wzór sumaryczny związku **A**.
- Narysuj wzór strukturalny (skrócony albo szkieletowy) związku **A**.
- Podaj zwięźle uzasadnienie wyprowadzonego wzoru związku **A**.
- Narysuj wzór strukturalny (skrócony albo szkieletowy) związku **B**.
- Narysuj wzór strukturalny (skrócony albo szkieletowy) związku **E**.
- Naszkiecuj fragment widma MS związku **E** w granicach kilkunastu jednostek m/e w okolicy piku jonu molekularnego tego związku.
- Zaproponuj schemat jednoetapowej syntezy związku **E** z wybranego związku organicznego.
- Zaproponuj drogę (schemat) syntezy związku **A** z malonianu dietylu $[\text{CH}_2(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_2]$.

ZADANIE B11

Miareczkowanie konduktometryczne

Próbkę kwasu octowego podejrzanego o zafałszowanie kwasem chlorowodorowym poddano miareczkowaniu konduktometrycznemu. Jako titranta użyto mianowanego roztworu amoniaku o stężeniu $0,500 \text{ mol/dm}^3$. Wyniki przedstawiono w tabeli, podając objętości titranta i przewodnictwo roztworu.

V titr, cm ³	Przewodnictwo, mS
0,0	2,87
1,0	2,50
2,0	2,10
2,5	1,90
3,0	1,70
3,1	1,66
3,2	1,67
3,5	1,72

V titr, cm ³	Przewodnictwo, mS
4,0	1,83
4,2	1,89
4,5	1,93
5,0	1,94
6,0	1,95
7,0	1,96
8,0	1,97

Polecenia:

- Wykreśl krzywą miareczkowania mieszaniny kwasów za pomocą roztworu amoniaku. Wyznacz równania prostych składających się na krzywą miareczkowania. Oblicz objętości titranta dla punktów końcowych miareczkowania. Oblicz masę, w mg, kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego w próbce.
- Wykorzystując różnice przewodnictwa jonowego wytłumacz kształt krzywej miareczkowania.
- Jak zmieni się kształt krzywej miareczkowania, gdy titrantem będzie mianowany roztwór wodorotlenku sodu?
- Jak przebiegałaby krzywa miareczkowania roztworem amoniaku, gdyby próbka nie zawierała kwasu chlorowodorowego a miałaby taką samą kwasowość (liczbę moli kwasu)?

ZADANIE B12

Miareczkowanie potencjometryczne

Wykonano miareczkowania potencjometryczne wodnych roztworów kwasu chlorowodorowego (miareczkowanie 1), kwasu octowego (miareczkowanie 2), mieszaniny kwasu octowego i chlorowodorowego (miareczkowanie 3). Dwa dalsze miareczkowania mieszaniny kwasów wykonano w roztworze zawierającym dodatek acetonu, 50% (miareczkowanie 4) i 70% (miareczkowanie 5). W każdym przypadku stosowano elektrodę kombinowaną, składającą się z elektrody szklanej, wskaźnikowej i elektrody porównawczej NEK (nasyconej elektrody kalomelowej). Próbkę do miareczkowania sporządzano przez odmierzenie 4,00 cm³ roztworu odpowiedniego kwasu, rozcieńczeniu 100 cm³ wody lub mieszaniny woda-aceton i dodanie błękitu tymolowego. Miareczkowanie prowadzono roztworem NaOH o stężeniu 0,500 mol/dm³. Wyniki miareczkowania tj. objętość titranta i wartość odczytanej SEM (siła elektromotoryczna) ogniwa przedstawiono w tabeli:

Objętość titranta, cm ³	Wartości SEM w miareczkowaniu, mV				
	1	2	3	4	5
0,0	238 (a)	164 (b)	238 (a)	248 (a)	260 (a)
2,0	234	113	235	245	257
4,0	229	83	229	239	250
6,0	219	53	220	228	238
7,0	211	30	211	219	229
8,0	194	6	197	203	211
8,2		-10			
8,4		-30			
8,5	179 (b)	-136 (d)	183 (b)	186	190
8,6	173	-258		179	

8,7	166			174	
8,8	154	-285		166	
8,9	136			153 (b)	
9,0	-55	-302	160	138	117 (b)
9,1	-242 (d)			120	97
9,2	-272			107	82
9,3	-302			97	69
9,4				88	60
9,5	-302				54
9,6				76	47
9,7					39
9,8				70	
10,0	-323	-331	120	63	29
10,5				52	18
11,0	-340		100	42	10
12,0	-349	-352	86	29	-3
13,0			73	17	-15
14,0			61	5	-27
15,0			48	-7	-38
16,0			32	-22	-52
16,5			20		-64
17,0			4	-48	-79
17,1			-1		
17,2			-7	-57	
17,3			-13		
17,4			-27	-70	
17,5			-38		-113
17,6			-65	-101	-124
17,65					-138
17,7			-218 (d)	-120	-166 (c)
17,8				-305 (d)	-264 (d)
17,9					-302
18,0			-253	-339	-346
18,5			-310	-363	-376
19,0			-323	-374	-388
20,0			-337	-386	-401
22,0			-346	-397	-408

(a) – zabarwienie czerwone; (b) – zabarwienie żółte; (c) – zabarwienie zielone (d) – zabarwienie niebieskie – zaznaczono zmianę barwy roztworu

Wykonano także charakterystykę elektrody używanej w powyższych miareczkowaniach mierząc SEM ogniwa elektroda szklana – elektroda kalomelowa dla wzorcowych roztworów buforowych. Uzyskano następujące wartości SEM: 238; 118; -61; -175 mV odpowiednio dla buforów o pH 2,0; 4,0, 7,0 i 9,0.

Polecenia:

- a. Wykonaj wykresy krzywych miareczkowania potencjometrycznego $SEM = f(V_{NaOH})$ dla każdego miareczkowania. Znajdź objętości titranta dla osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania metodą krzywych równoległych i metodą pierwszej pochodnej ($\Delta SEM / \Delta V_{NaOH}$ w funkcji objętości titranta).
- b. Oblicz stężenia roztworów kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego na podstawie krzywych miareczkowania.
- c. Korzystając z charakterystyki elektrody szklanej wykreśl krzywą miareczkowania kwasu octowego jako zależność pH w funkcji objętości titranta. Znajdź wartość stałej dysocjacji kwasu octowego.
- d. Czy możliwe jest potencjometryczne oznaczanie kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego w mieszaninie w roztworze wodnym? A wobec wskaźnika alkacymetrycznego jakim jest błękit tymolowy?
- e. Przedstaw zalety wprowadzenia acetonu do roztworu wodnego dwóch kwasów. Aceton jest rozpuszczalnikiem organicznym o znacznie mniejszej stałej dielektrycznej niż woda.

Zadanie B13

Oddzielanie matrycy i zagęszczanie śladów podczas strącania z nośnikiem.

Spektrofotometryczne oznaczanie żelaza(II) z 1,10-fenantroliną.

Często w praktyce laboratoryjnej konieczne jest oznaczanie niewielkich ilości analitu występujących w próbce w obecności znacznych ilości substancji przeszkadzających. Zachodzi więc konieczność oddzielenia matrycy przy jednoczesnym wydzieleniu i zagęszczeniu analitu. Zastosowanie do tego celu metod strąceniowych wymaga stworzenia warunków strącenia niewielkich ilości osadu. Pomocnym jest w tym wypadku zastosowanie tzw. strącania z nośnikiem. Nośnik, to substancja podobna chemicznie do analitu lub strącanego osadu. Oznaczana substancja jest zatrzymywana przez osad nośnika, co pozwala na zagęszczenie analitu, gdyż ilość osadu nośnika jest niezbyt duża. Jednocześnie warunki strącania osadu zapewniają pozostanie makroilości składnika przeszkadzającego w roztworze.

Przykładem przedstawionej powyżej metody analitycznej jest wydzielenie śladowych ilości żelaza z nośnikiem lantanowym z roztworu zawierającego makroilości niklu. Wydzielenie śladów żelaza jest połączone z jego spektrofotometrycznym oznaczeniem metodą fenantrolinową. Jony lantanu(III) są podobne do jonów żelaza(III) i wytrącają się w postaci wodorotlenku w obecności amoniaku. Jednocześnie nadmiar amoniaku powoduje roztworzenie wodorotlenku niklu na skutek tworzenia aminakompleksu niklu.

Lantan nie przeszkadza w oznaczeniu żelaza metodą fenantrolinową.

Odważono próbkę uwodnionego siarczanu(VI) niklu(II) o masie **1,06 g**, zawierającą śladowe ilości żelaza. Odważkę rozpuszczono w niewielkiej ilości wody, dodano 1 cm³ stęż. HNO₃, 5 cm³ roztworu lantanu o stężeniu 1 mg/cm³ i roztwór ogrzewano do wrzenia. Roztwór ostudzono, dodano 10 cm³ 25% roztworu amoniaku i pozostawiono na 20 minut. Powstały osad odsączono na sączku, a następnie przemyto wodą z kroplą amoniaku. Przesącz odrzucono, zaś sączek z osadem przeniesiono do zlewki, w której strącano osad. Dodano 10 cm³

kwasu chlorowodorowego o stężeniu 1 mol/dm^3 i ogrzano do wrzenia. Bibułę odsączono na sączku zbierając przesącz w zlewce, a następnie przemyto wodą tak, by nie przekroczyć objętości 40 cm^3 . Dodano szczyptę kwasu askorbinowego i ok. $0,5 \text{ cm}^3$ stęż. amoniaku. Całość przeniesiono ilościowo do kolbki miarowej o poj. 50 cm^3 , dodano 1 cm^3 roztworu fenantroliny i 5 cm^3 25% roztworu cytrynianu sodu. Uzupełniono wodą do kreski, wymieszano i pozostawiono na 10 min. Zmierzono absorbancję roztworu w spektrofotometrze jednowiązkowym przy długości fali 512 nm (kuweta o długości drogi optycznej 1,00 cm), stosując odpowiedni filtr odcinający. Z krzywej wzorcowej odczytano stężenie żelaza w przygotowanym roztworze.

Podobnie oznaczono stężenie żelaza w roztworze uzyskanym dla kolejnej odważki badanej próbki (1,00 g) do której wprowadzono dodatek 0,05 mg żelaza.

Przygotowanie krzywej wzorcowej.

Krzywą wzorcową wykonano bazując na roztworze wzorcowym roboczym żelaza i odmierzając odpowiednie objętości. Sporządzono roztwór wzorcowy roboczy o stężeniu 25 mg/dm^3 , przy pomocy którego dysponując kolbkami miarowymi o pojemności 25 cm^3 i pipetą wielomiarową na 5 cm^3 sporządzono roztwory o stężeniach 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 i $5,0 \text{ mg Fe/dm}^3$. Krzywą wzorcową wykonano na podstawie pomiarów absorbancji sporządzonych roztworów.

Dla przeprowadzonych eksperymentów uzyskano wyniki zebrane w tabeli.

Lp	$V_{\text{roztw rob, cm}^3}$	Stężenie Fe, mg/dm^3	$A_{512 \text{ nm}}$
1	0	0,0	0,016
2	1	1,0	0,221
3	2	2,0	0,439
4	3	3,0	0,623
5	4	4,0	0,818
6	5	5,0	1,031
Sól niklu, 1,06 g			0,210
Sól niklu, 1,00 g + dodatek 0,05 mg Fe			0,392

Polecenia:

- Na podstawie uzyskanych pomiarów absorbancji sporządzić krzywą wzorcową oznaczania żelaza metodą fenantrolinową. Wyznacz molowy współczynnik absorpcji i absorpcję właściwą.
- Oblicz zawartość procentową żelaza w soli niklu. Podaj tę wartość w promilach i ppm.
- Oblicz odzysk metody strąceniowego wydzielania żelaza z nośnikiem lantanowym. Uwzględnij tę wartość w obliczaniu zawartości żelaza w próbce.

Zagadnienia do opracowania z potencjometrii i konduktometrii

Pomiary w potencjometrii: elektroda wskaźnikowa, elektroda porównawcza, siła elektromotoryczna SEM ogniwa, miareczkowanie potencjometryczne dla reakcji zobojętnienia, pehametria, krzywe miareczkowania. Wyznaczanie punktu końcowego. Wykorzystanie krzywej miareczkowania pehametrycznego do wyznaczania stałych dysocjacji.

Miareczkowanie w środowisku niewodnym, rola rozpuszczalników, wpływ wyrównujący i różnicujący rozpuszczalników organicznych

Przewodnictwo jonowe, wykorzystanie różnic w ruchliwości jonów w miareczkowaniu konduktometrycznym. Typy krzywych miareczkowania.

Opanowanie umiejętności wyznaczania równania linii prostej z danych pomiarowych za pomocą kalkulatora z obróbką statystyczną, wyznaczanie punktu przecięcia prostych.

Miareczkowa analiza ilościowa

Celem miareczkowej analizy ilościowej jest określanie zawartości oznaczanych substancji (analitów) w badanych roztworach (po przeprowadzeniu do roztworu badanych próbek). Wpływ na wynik oznaczenia mają wszystkie operacje, jakie wykonuje się podczas całego toku analizy, w tym sposób postępowania analitycznego stosowany do dokładnego lub przybliżonego odmierzenia substancji.

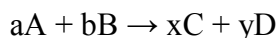
Przed wykonaniem oznaczenia należy starannie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, z drugiej strony pozwoli uzyskać zadowalające wyniki w sposób efektywny. Szczególną uwagę należy zwrócić na pojęcia „dokładnie” i „około”.

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do $0,01\text{ cm}^3$) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzenia. Pod pojęciem około rozumie się, że odmierzenie ilości z tolerancją $\pm 10\%$ nie ma wpływu na wynik końcowy prowadzonego oznaczenia. Taki podział wynika z faktu, że dokładne odmierzenie substancji lub roztworów jest czasochłonne i wymaga stosowania określonego sprzętu, posłużenie się nim zmusza do większej uwagi i staranności wykonania. Dobrym przykładem jest etap rozcieńczania niewielkiej objętości próbki przed przystąpieniem do miareczkowania (trudno miareczkować niewielką objętość). Jeżeli próbkę mamy rozcieńczyć do ok. 70 cm^3 , a pobrano dokładnie $25,00\text{ cm}^3$ tej próbki, to najwygodniej jest dodać 50 cm^3 wody za pomocą cylindra miarowego lub zlewki z podziałką, a nie z użyciem pipety jednomiarowej o pojemności $50,00\text{ cm}^3$. Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzenia części roztworu próbki pobieranej do analizy.

Podstawową wielkością mierzalną jest masa substancji. Ważenie może być etapem finalnym analizy, jak ma to miejsce w analizie wagowej, lub etapem wstępnym, poprzedzającym przygotowanie roztworu o znanym stężeniu w analizie miareczkowej. Mogą tu wystąpić dwa przypadki – sporządzanie odważki substancji podstawowej, na którą nastawia się miano titranta lub zważenie substancji i po jej rozpuszczeniu sporządzenie roztworu

wzorcowego o znanym stężeniu. Przykładowo w oznaczaniu zawartości wodorotlenku sodu w handlowym preparacie potrzebny jest roztwór kwasu o znanym stężeniu. W pierwszym wariancie przygotowuje się roztwór kwasu chlorowodorowego i jego miano nastawia się na odważki węglanu sodu – substancji podstawowej w alkacymetrii, w drugim wariancie sporządza się roztwór kwasu szczawiowego przez rozpuszczenie odważki tego kwasu i przeniesienie ilościowe do kolby miarowej.

Podstawą chemicznej analizy ilościowej jest reakcja przebiegająca z odpowiednią szybkością, dużą wydajnością i ściśle określoną stechiometrią. Podstawowe typy reakcji wykorzystywane w chemicznej analizie ilościowej to reakcje zobojętniania, utleniania-redukcji, tworzenia kompleksów i strącania osadów. Wszystkie wymienione typy reakcji są wykorzystywane w analizie miareczkowej, opartej na określonej stechiometrii reakcji chemicznej. Analiza miareczkowa polega na tym, że do roztworu zawierającego substancję oznaczaną dodaje się z biurety porcjami (miareczkami) roztwór o znanym stężeniu (titranta) w takiej ilości, by uzyskać całkowite przereagowanie substancji oznaczanej z titrantem. Koniec miareczkowania rozpoznaje się najczęściej po zmianie barwy miareczkowanego roztworu. Po zakończeniu miareczkowania odczytuje się z biurety objętość zużytego roztworu miareczkującego, co w powiązaniu ze znajomością stężenia tego roztworu pozwala obliczyć liczbę moli substancji wprowadzonej z roztworem titranta. Uwzględniając równanie zachodzącej podczas miareczkowania reakcji wiadomo, w jakim stosunku reagują substraty, a stąd oblicza się liczbę moli substancji oznaczanej. Po uwzględnieniu masy 1 mola substancji oznaczanej znajduje się masę, w g lub mg, substancji obecnej w roztworze miareczkowanym. Przykładowo reakcja substancji oznaczanej A z titrantem B przebiega wg równania:



Uzyskano w wyniku miareczkowania objętość V_B titranta o stężeniu c_B . Liczba moli substancji A, n_A , w miareczkowanej próbce wyniesie:

$$n_A = \frac{a}{b} \cdot n_B = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B$$

Uwzględniając masę 1 mola substancji A, M_A , masa substancji A, m_A , będzie równa: $m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$

Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z cm^3 na dm^3 . Stężenie wyrażone w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$, zaś masa 1 mola substancji wyrażana w g/mol równa się liczbowo mg/mmol . W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

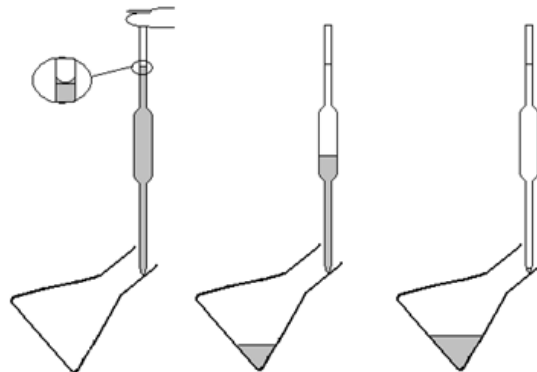
Do dokładnego odmierzania żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0 cm^3), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzanie cieczy do 50,0; 25,0 cm^3 (z dokładnością 0,05 cm^3) lub 10,0 cm^3 (z dokładnością do 0,02 cm^3). Do tej grupy naczyń zaliczyć należy i inne naczynia jednomiarowe, jak kolby miarowe o pojemności 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 250,0; 500,0 i 1000,0 cm^3 służące do dokładnego określania objętości cieczy, w jakiej np. rozpuszczono analizowaną próbkę. Każde naczynie miarowe posiada tzw. kreskę, do której należy dane naczynie wypełnić cieczą tak, by dolny menisk pokrywał się z kreską. Zasada ta nie dotyczy cieczy nieprzezroczystych (np. roztwór KMnO_4), dla których przyjmuje się górną linię cieczy.

Objętość pipet kalibrowana jest „na wylew”. Producent pipety gwarantuje, że objętość cieczy wypływającej grawitacyjnie z wnętrza pipety jest równa nominalnej (deklarowanej) objętości pipety. Należy pamiętać, by korzystając z pipety nie spowodować zmian stężenia roztworu, z którego pobiera się porcję cieczy (zwykle z kolby miarowej lub butelki) jak też, by nie rozcieńczyć porcji roztworu w pipecie. Chcąc odmierzyć poprawnie za pomocą pipety (odpipetować) dokładną objętość cieczy należy wykonać następujące czynności:

- przemyć pipetę wodą, pozostawić na chwilę w pozycji pionowej celem obcieknięcia, osuszyć bibułą zewnętrzną ścianki. Jeśli pipeta jest czysta, a tylko taką można używać, na jej wewnętrznych ściankach nie powinny pozostać kropelki cieczy. Ciecz może znajdować się jedynie tuż u wylotu pipety. Można ją usunąć dotykając końcem pipety do czystego skrawka bibuły,

- włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz do poziomu jednej trzeciej objętości pipety (pamiętając, by wylot pipety cały czas był zanurzony w cieczy), zamknąć szybko pipetę palcem wskazującym, wyciągnąć ją i przemyć pobieranym roztworem wewnętrzną ściankę pipety przez odpowiednie pochylenie i obracanie, a następnie wypuścić ciecz do zlewki, w której zbiera się roztwory odpadowe,

- ponownie włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz kilka centymetrów ponad kreskę, szybko zamknąć pipetę palcem wskazującym, wyjąć ją i osuszyć zewnętrzną ściankę bibułą, dotknąć końcem pipety do ścianki naczynia z pobieranym roztworem i powoli wypuszczać ciecz, lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie. Pipetę dotknąć do wewnętrznej ścianki naczynia, do którego odmierza się roztwór i wypuścić z niej ciecz. Pipetę należy utrzymywać w pozycji pionowej. Po wypłynięciu cieczy dotykając końcem pipety do ścianki odczekać ok. 30 sekund. Odłożyć pipetę, odmierzenie porcji roztworu jest zakończone. Nie wolno wydmuchiwać pozostałej u wylotu pipety cieczy!



Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

Cała odmierzona porcja cieczy powinna znaleźć się na dnie naczynia, do którego była wypuszczana. Tak więc miejsca, gdzie dotykała pipeta przy wypuszczaniu cieczy (brzegi naczynia do miareczkowania lub szlif kolby miarowej) należy zmyć do wnętrza strumieniem wody z tryskawki.

Biureta, podobnie jak pipeta kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne przeprowadzenie miareczkowania wymaga przestrzegania pewnych reguł i wykonania następujących czynności:

- biureta powinna być czysta, jej wewnętrzna ścianka musi być czysta i dobrze zwilżalna, przy spuszczeniu roztworu na ścianie nie mogą pozostawać kropelki cieczy,

- biuretę należy przemyć roztworem używanym do miareczkowania, titrantem. W tym celu do biurety z otwartym kranikiem (pod kranikiem zlewka na odpady) wlewa się po ścianie 2-3 porcje titranta o objętości ok. 10 cm^3

- biuretę napełnia się roztworem kilka centymetrów powyżej kreski wskazującej zero, na chwilę otwiera kranik na pełny wypływ po to, by ciecz wypełniła rurkę wylotową poniżej kranika (błędem jest pozostawienie pęcherzyka powietrza), po czym zmniejsza się szybkość wypływu cieczy i ustawia poziom cieczy na zero (menisk dolny). Przy napełnianiu biurety można posłużyć się małym lejkiem, który należy wyjąć z biurety przed ustawieniem zera,

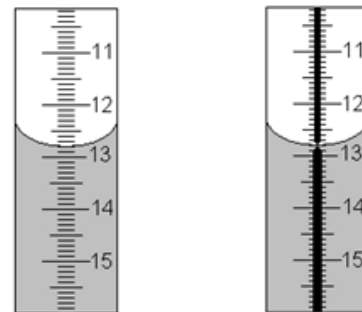
- kroplę wiszącą u wylotu biurety należy przed miareczkowaniem usunąć.

Należy pamiętać o odpowiednim tempie miareczkowania. Zwykle wykonuje się trzy miareczkowania. W pierwszym, orientacyjnym, prowadzonym dość szybko (dopuszczając niewielkie przemiareczkowanie), uzyskuje się orientacyjną objętość titranta. W kolejnych dwóch miareczkowaniach dodaje się szybko zmniejszoną o ok. $1\text{--}2\text{ cm}^3$ objętość titranta wyznaczoną w pierwszym miareczkowaniu, a następnie domiareczkuje po kropli

bacznie obserwując zmianę barwy roztworu. Wynik miareczkowania orientacyjnego odrzuca się, a z dwóch kolejnych oblicza średnią, przy czym odczytane objętości nie powinny się różnić więcej niż $0,1 \text{ cm}^3$. Opisany sposób pozwala na skrócenie czasu analizy zapewniając jednocześnie dobrą precyzję oznaczenia.

Prawidłowy odczyt wyniku miareczkowania dla biurety z paskiem i biurety normalnej pokazano na rysunku

Miareczkowanie wobec „świadka”. W niektórych miareczkowaniach, zmiana barwy roztworu wskazująca na koniec miareczkowania nie jest zbyt wyraźna. Ułatwieniem rozpoznania końca miareczkowania jest miareczkowanie wobec tak zwanego świadka, czyli roztworu porównawczego, którym jest roztwór próbki ze wskaźnikiem dodanym przed miareczkowaniem. Koniec miareczkowania ustala się obserwując różnice w zabarwieniu pomiędzy roztworem miareczkowanym a świadkiem.



Kolby miarowe używane są najczęściej do przygotowywania roztworów o określonym stężeniu lub roztworów analizowanych próbek. Ponieważ są naczyniami miarowymi kalibrowanymi „na wlew” (producent zapewnia, że wlana objętość cieczy równa nominalnej objętości kolby wypełni ją do kreski) na ogół nie używa się ich do odmierzania porcji roztworu.

Do odmierzania przybliżonej, ale w miarę dokładnej objętości cieczy wykorzystuje się pipety wielomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1, 2, 5, 10 i 25 cm^3). Cylindry miarowe (typowe pojemności to 10, 25, 50 i 100 cm^3) służą do odmierzenia przybliżonej objętości cieczy. Czasami wystarcza dokładność, jaką pozwala osiągnąć zlewka lub kolba stożkowa z naniesioną podziałką.

Poza naczyniami miarowymi w laboratorium analizy ilościowej wykorzystywane są inne naczynia szklane i sprzęt pomocniczy umożliwiający prowadzenie określonych postępowań analitycznych. Najpowszechniej stosowanym naczyniem szklanym jest zlewka. Służy ona do przenoszenia cieczy, sporządzania roztworów, odparowywania cieczy, zbierania przesączy, odmierzania orientacyjnych objętości cieczy, przeprowadzenia niektórych reakcji. Do mieszania zawartości zlewki służy bagietka szklana. Podczas ogrzewania w zlewce musi być umieszczona bagietka, zapobiegająca przegrzewaniu się cieczy, a zlewka powinna być przykryta szkiełkiem zegarkowym. Bagietka służy także do tak zwanego ilościowego przenoszenia roztworu ze zlewki do kolby miarowej.

Kolejnym ważnym naczyniem szklanym jest kolba stożkowa. W niej przeprowadza się miareczkowania. Umieszcza się w niej roztwór oznaczanej substancji i wskaźnik, którego zmiana barwy następuje po całkowitym przereagowaniu substancji oznaczanej z roztworem użytym do miareczkowania – titrantem. Jej kształt umożliwia łatwe mieszanie zawartości, dzięki czemu porcje dodawanego z biurety roztworu odczynnika miareczkującego, titranta, mogą szybko reagować z oznaczanym składnikiem roztworu. Jeśli miareczkowanie poprzedza operacja wymagająca zamkniętego naczynia, stosuje się kolby stożkowe ze szlifem.

Statyw – służy do przytrzymania w odpowiednim uchwycie (łapie) biurety lub kółka do lejka. Uchwyt ten jest mocowany do statywu za pomocą łącznika.

Tryskawka – służy do dopełniania do kreski wodą destylowaną kolb miarowych, do zmywania z brzegów naczyń lub ze szlifów i korka resztek roztworów z zawartym w nich analitem. Należy pamiętać, by pod koniec miareczkowania ścianki kolby spłukać wodą. W czasie uzupełniania tryskawki wodą destylowaną należy zadbać, by wykręcana z niej rurka nie była kładziona na stole laboratoryjnym, który jest „brudny” w porównaniu z czystością wody destylowanej.

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ROZWIĄZANIE ZADANIA A1

a. Obliczmy stężenia jonów Cl^- niezbędne do osiągnięcia nasycenia roztworów chlorkami metali:

dla PbCl_2 :

$$K_{S0} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$
$$[\text{Cl}^-]_{\text{PbCl}_2} = (K_{S0}/[\text{Pb}^{2+}])^{1/2} = 0,018 \text{ mol/dm}^3$$

i analogicznie dla pozostałych soli:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$
$$[\text{Cl}^-]_{\text{TlCl}} = 0,038 \text{ mol/dm}^3$$
$$[\text{Cl}^-]_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$
$$[\text{Cl}^-]_{\text{CuCl}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Wyniki te oznaczają, że kolejność strącania się chlorków to AgCl , Hg_2Cl_2 , CuCl , PbCl_2 , TlCl .

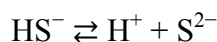
W momencie rozpoczęcia strącania się Hg_2Cl_2 stężenie jonów $[\text{Cl}^-]_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ jest równe $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$. Oznacza to, że stężenie jonów Ag^+ pozostałych w roztworze wynosi:

$$[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-10} / 2,3 \cdot 10^{-8} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

b. Równanie dysocjacji H_2S :



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

Całkowite stężenie analityczne kwasu $c_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$, a stężenie jonów H^+ można wyrazić jako:

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$$

Założmy, że dominujący wpływ na stężenie jonów $[\text{H}^+]$ ma pierwszy stopień dysocjacji, czyli $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$.

Jeśli tak, to możemy zapisać:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{H}_2\text{S}} - [\text{H}^+]}$$

Wyrażenie to możemy dalej uprościć zakładając, że $[\text{H}^+]$ jest istotnie mniejsze od $c_{\text{H}_2\text{S}}$, otrzymując:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{H}_2\text{S}}}$$

$$[\text{H}^+] = (K_{a1} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2} = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = 4,27$$

Sprawdzamy, czy założenie dotyczące drugiego stopnia dysocjacji jest słuszne. Ponieważ $[H^+]$ jest w przybliżeniu równe $[HS^-]$, możemy zapisać:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

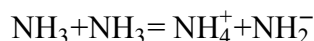
$$[S^{2-}] = \frac{K_{a2}[HS^-]}{[H^+]} = K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$$

Całkowite stężenie jonów wodorowych wyniesie więc $[H^+] = 5,3 \cdot 10^{-5} + 1,3 \cdot 10^{-13} = 5,3 \cdot 10^{-5}$, co potwierdza słuszność założeń.

Ogólny warunek stosowalności przybliżenia, w którym kwas wieloprotonowy możemy z bardzo małym błędem traktować jako jednoprotonowy można sformułować w taki sposób, że obliczona wartość stężenia jonów H^+ z przybliżenia jednoprotonowego musi być większa od wartości drugiej stałej dysocjacji tego kwasu o więcej niż 40 razy. W przypadku powyżej $[H^+] = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 > 40 \cdot K_{a2}$.

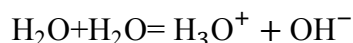
ROZWIĄZANIE ZADANIA A2

a. Amoniak ulega reakcji autodysocjacji według następującego równania:



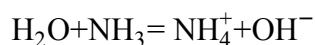
Jedna z cząsteczek amoniaku pełni rolę kwasu Brønsteda i jest sprzężona z zasadą NH_2^- (anion amidkowy), a druga cząsteczka amoniaku jest zasadą Brønsteda i jest sprzężona z kationem amonowym NH_4^+ będącym kwasem Brønsteda.

Reakcja autodysocjacji wody zachodzi według równania:



Podobnie jak w przypadku amoniaku jedna z cząsteczek wody pełni rolę zasady Brønsteda i jest sprzężona z jonem oksoniowym będącym kwasem Brønsteda, a druga cząsteczka wody jest kwasem Brønsteda sprzężonym z anionem wodorotlenkowym, który jest zasadą Brønsteda.

b. Reakcja dysocjacji wody w amoniaku i reakcja dysocjacji amoniaku w wodzie jest identyczna:



Cząsteczka wody pełni rolę kwasu Brønsteda i jest sprzężona z anionem wodorotlenkowym o właściwościach zasadowych, zaś cząsteczka amoniaku jest zasadą Brønsteda sprzężoną z kationem amonowym o właściwościach kwasowych.

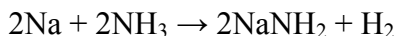
c. W amoniaku sole są gorzej rozpuszczalne niż w wodzie ze względu na mniejszą polarność amoniaku i w konsekwencji niższą zdolność soli do dysocjacji elektrolitycznej w tym rozpuszczalniku. Jodek srebra jest jednak bardzo dobrze rozpuszczalny w amoniaku, gdyż kationy srebra tworzą z amoniakiem jony kompleksowe, co powoduje przesuwanie równowagi rozpuszczania i dysocjacji AgI w stronę solwatowanych jonów.

d.

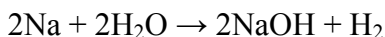
A	$NaNH_2$	B	H_2
---	----------	---	-------

Reakcja amoniaku z sodem polega na redukcji kationów wodorowych przez metaliczny sód do wodoru (substancja **B**). Ze stosunku molowego przereagowanego sodu do wydzielonego wodoru wynika, że zachodzi reakcja tworzenia amidku sodu (NaNH_2 , sól **A**):

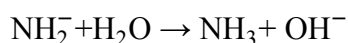
e. Reakcja sodu z amoniakiem:



Reakcja wody z sodem:



f. Anion amidkowy jest niezwykle mocną zasadą i ulega reakcji kwasowo-zasadowej z wodą biegnącej według równania:



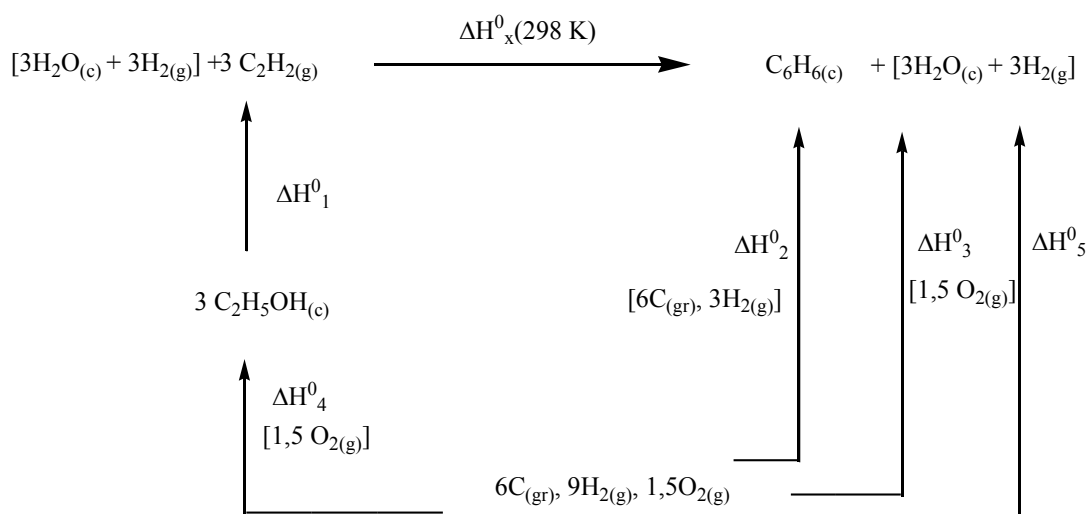
Reakcja ta biegnie nieodwracalnie ze względu na niezwykle silne właściwości zasadowe anionu amidkowego.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A3

a. Standardowy efekt cieplny przemiany Q można utożsamić ze standardową entalpią reakcji ΔH° . Standardowa entalpia reakcji jest to zmiana entalpii układu w wyniku izobaryczno-izotermicznej reakcji, w której stechiometryczna ilość substratów znajdujących się w stanach standardowych przechodzi w stechiometryczną ilość produktów znajdujących się w stanach standardowych. Jako ciśnienie standardowe przyjmuje się $p = 100000 \text{ Pa}$ natomiast temperatura standardowa jest dowolna. W obliczeniu wykorzystuje się prawo Hessa, w myśl którego standardowa entalpia reakcji jest sumą entalpii poszczególnych reakcji składowych, na które można daną reakcję podzielić. Odnośnie problemu przedstawionego w zadaniu, dysponując wartością standardowej entalpii tworzenia etynu rozwiązanie problemu byłoby trywialne. Polegałoby ono na odjęciu sumy standardowych entalpii tworzenia wszystkich produktów od sumy standardowych entalpii tworzenia wszystkich substratów:

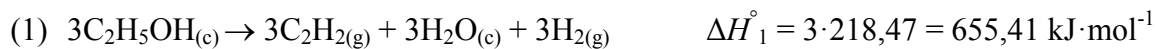
$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{tw}}^\circ(\text{benzen}) - 3\Delta H_{\text{tw}}^\circ(\text{etyn})$$

Rozwiązując przedstawiony problem należy przedstawić badaną reakcję, jako kombinację reakcji o znanych wartościach entalpii:



Należy pamiętać o właściwym zbilansowaniu ilości reagentów. Liczba moli atomów każdego pierwiastka po obu stronach schematu powinna być identyczna. Reagenty zaznaczone w nawiasach kwadratowych wynikają z bilansu ilościowego. Taka procedura jest często stosowana w podręcznikach, gdyż ułatwia sprawdzenie poprawności bilansu.

Efekty cieplne oznaczone indeksami 1 - 4 mogą być łatwo policzone w oparciu o dane z tabeli i dotyczą następujących reakcji:



Są one liczone z uwzględnieniem liczby moli reagentów. Efekt cieplny $\Delta H^\circ_5 = 0$, gdyż odpowiadające mu równanie reakcji $3\text{H}_{2(g)} \rightarrow 3\text{H}_{2(g)}$ jest tożsamością.

Z prawa Hessa wynika równanie:

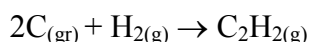
$$\Delta H^\circ_x(298 \text{ K}) - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_1 = 0$$

$$\Delta H^\circ_x(298 \text{ K}) = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_1$$

$$\Delta H^\circ_x(298 \text{ K}) = 49,03 - 857,49 + 832,80 - 655,41 = -631,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

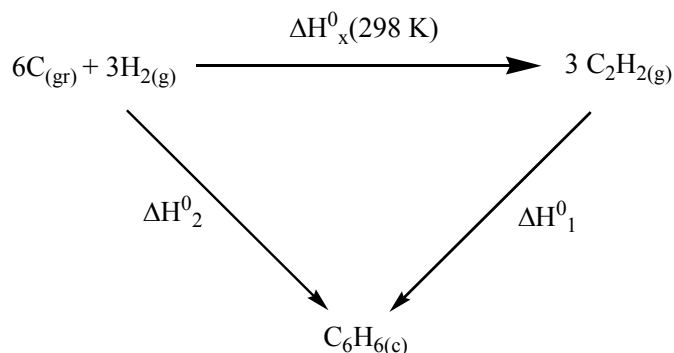
Otrzymany efekt cieplny (proces jest egzotermiczny, energia w postaci ciepła wydzielą się do otoczenia) świadczy o tworzeniuiskoenergetycznego produktu reakcji w stosunku do substratu. Wynika to z istnienia zdecentralizowanego sekstetu elektronowego w cząsteczce benzenu.

- b.** Standardowa entalpia tworzenia $\Delta H^\circ_{\text{tw}}$ jest równa zmianie entalpii pomyślanej fikcyjnej przemiany, w wyniku której w warunkach ($p, T = \text{const}$) ze stechiometrycznej ilości substancji prostych w odmianach termodynamicznie trwałych w stanach standardowych tworzy się 1 mol produktu w wybranym stanie standardowym. Dla reakcji tworzenia gazowego etynu odpowiednie równanie będzie miało postać:



Wspomniane w definicji substancje proste to najczęściej pierwiastki, stąd w schemacie pojawiły się ich termodynamicznie trwałe formy: węgiel w formie grafitu, wodór jako cząsteczka dwuatomowa. Należy pamiętać, że z definicji standardowe entalpie tworzenia pierwiastków w odmianach termodynamicznie trwałych w podanym stanie standardowym wynoszą 0. Sytuacja taka ma miejsce w przypadku wodoru, który w podanym stanie standardowym występuje jako cząsteczka H_2 . Jednak np. w przypadku tlenu możemy mieć do czynienia z formą O_2 oraz O_3 (ozon). W podanych warunkach standardowych ($p = 100000 \text{ Pa}$, $T = 298 \text{ K}$) tylko dla O_2 przyjmujemy $\Delta H^\circ_{\text{tw}} = 0$, gdyż ozon nie jest odmianą termodynamicznie trwałą w tych warunkach.

Standardową entalpię tworzenia etynu policzymy w oparciu o prawo Hessa:



ΔH°_1 jest obliczonym wcześniej efektem cieplnym, natomiast ΔH°_2 jest standardową entalpią tworzenia ciekłego benzenu.

$$\Delta H^{\circ}_x(298\text{ K}) = \Delta H^{\circ}_2 - \Delta H^{\circ}_1 = 49,03 + 631,07 = 680,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ostateczny wynik otrzymamy po przeliczeniu na 1 mol produktu:

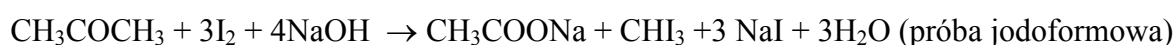
$$\Delta H^{\circ}_{\text{tw}} = 680,1/3 = 226,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA A4

a. Podane związki można rozróżnić

- przy pomocy próby Trommera lub Tollensa,
- próby jodoformowej.

b. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NaOH} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ (próba Trommera)



c. Próba Tollensa

Próbie przeprowadza się w odtłuszczonej probówce. Do 1 ml 10% wodnego roztworu AgNO_3 dodaje się 2 krople 5% wodnego roztworu NaOH , a następnie wkrapla 10% wodę amoniakalną (unikać nadmiaru amoniaku), aż do całkowitego rozpuszczenia wydzielającego się początkowo brunatnego osadu Ag_2O .

Odczynnik Tollensa należy przygotować w probówce szklanej bezpośrednio przed użyciem. (Uwaga: odczynnika Tollensa nie należy przechowywać, gdyż powstają wybuchowe pioruniany srebra).

Do przygotowanego odczynnika Tollensa dodać kroplami ok. 1 ml badanej substancji i ogrzewać w łaźni wodnej o temp. 60°C . Powstanie po kilku minutach na ściankach naczynia srebrnego lustra świadczy o pozytywnym wyniku próby.

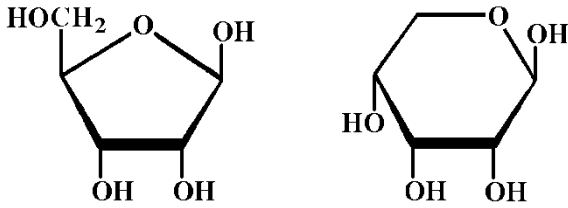
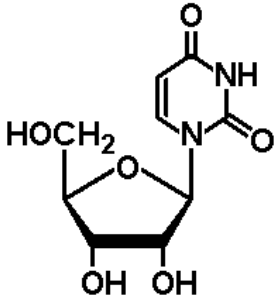
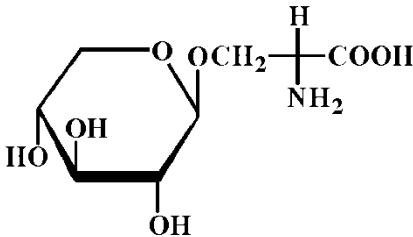
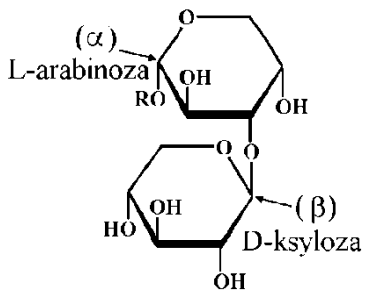
Próba Trommera

Do szklanej probówki zawierającej 1 ml badanej substancji dodać 0,5 ml 5% roztworu $\text{CuSO}_4(\text{aq})$, a następnie wkręcić 5 ml 10% roztworu $\text{NaOH}(\text{aq})$. Wytrąca się niebieski galaretowaty osad. Probówkę umieścić we wrzącej łaźni wodnej i ogrzewać. Powstanie ceglastego osadu świadczy o pozytywnym wyniku próby.

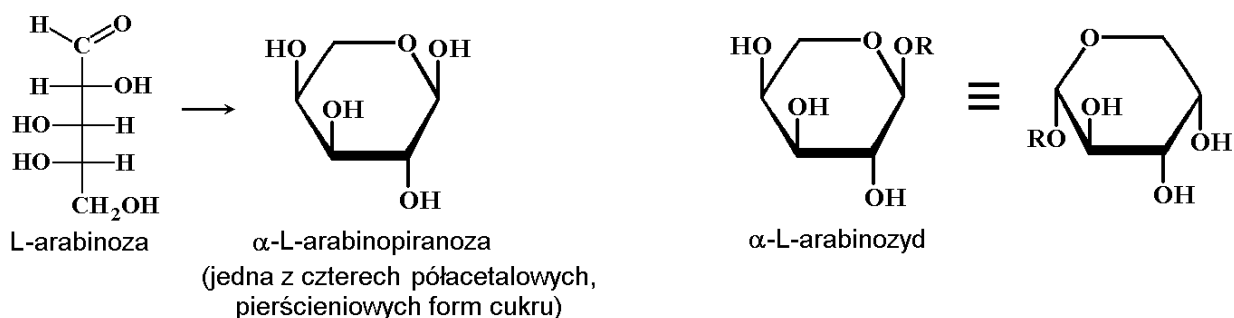
Próba jodoformowa

Do 1 ml 10% roztworu NaOH dodać 1ml 2% jodu w 10% jodku potasu. Następnie dodać 1ml badanej substancji i ogrzać probówkę w łaźni wodnej. Po paru minutach zawartość probówki ochłodzić, wydziela się żółty osad o charakterystycznym zapachu jodoformu, świadczący o pozytywnym wyniku próby.

ROZWIĄZANIE ZADANIA A5

<i>a.</i> 	<i>b.</i> 
<i>c.</i> 	<i>d.</i> 

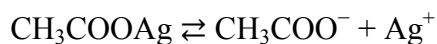
Komentarz do odpowiedzi *d*:



CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ROZWIĄZANIE ZADANIA B1

a.



$$K_{S0} = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-5,2}$$

W przypadku braku reakcji jonów soli trudnorozpuszczalnej możemy podać prostą zależność pomiędzy iloczynem rozpuszczalności a rozpuszczalnością molową. Stężenie każdego z jonów soli o ogólnym wzorze M_mX_x równe jest rozpuszczalności molowej S pomnożonej przez współczynnik stechiometryczny danego jonu. Zgodnie z tym otrzymujemy ogólny wzór:

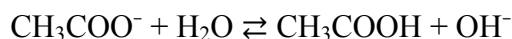
$$K_{S0} = [\text{M}]^m[\text{X}]^x = (mS)^m(xS)^x = m^m x^x S^{m+x}$$

$$S = (K_{S0}/m^m x^x)^{1/(m+x)}$$

A dla naszego przypadku:

$$S = (K_{S0})^{1/2} = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Jon octanowy jest jednak słabą, jednoprotową zasadą, reagującą z wodą według równania:



które opisane jest stałą dysocjacji K_{b1} :

$$K_{b1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Jeśli iloczyn rozpuszczalności octanu srebra opisany jest równaniem $K_{S0} = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$, to rzeczywista rozpuszczalność molowa opisana jest wyrażeniami:

$$[\text{Ag}^+] = S$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = S$$

Przekształcając to drugie równanie otrzymujemy:

$$S = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{K_{b1}[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{K_{b1}}{[\text{OH}^-]} \right) = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} \right)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{S}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}}}$$

Podstawiając do równania na K_{S0} otrzymujemy:

$$K_{S0} = S \cdot \left(\frac{S}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}}} \right)$$

i ostatecznie:

$$S = \left(K_{S0} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} \right) \right)^{1/2}$$

$$S = (10^{-5,2} \cdot (1 + (10^{-2}/10^{-4,8})))^{1/2} = 0,063 \text{ mol/dm}^3$$

b. Stężenie sumaryczne wapnia jest równe stężeniu wszystkich form, w jakich może występować w równaniu $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$

$$K_{S0} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 10^{-10,5}$$

Obliczmy rozpuszczalność bez uwzględnienia protolizy:

$$[\text{Ca}^{2+}] = S$$

$$[\text{F}^-] = 2S$$

$$K_{S0} = S(2S)^2 = 4S^3$$

$$S = (K_{S0}/4)^{1/3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Wzór na rozpuszczalność tej soli z uwzględnieniem protolizy jest analogiczny do punktu a). Ostatecznie wzór na K_{S0} można zapisać jako:

$$K_{S0} = 4S^3 \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}}} \right)^2$$

Co oznacza, że wzór na S ma postać:

$$S = \left(\frac{K_{S0}}{4} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} \right)^2 \right)^{1/3}$$

Dla pH = 7,0:

$$S = \left(\frac{K_{S0}}{4} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} \right)^2 \right)^{1/3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Wartość rozpuszczalności soli przy uwzględnieniu protolizy dla pH = 7,0 jest identyczna jak wartość obliczona bez uwzględnienia protolizy. Wynika to z faktu, że dla pH = 7,0 ułamek $[H^+]/K_{a1}$ jest zanedbywalnie mały we wzorze na S .

Dla pH = 5,0:

$$S = \left(\frac{K_{S0}}{4} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} \right)^2 \right)^{1/3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Wartość rozpuszczalności soli przy uwzględnieniu protolizy dla pH = 5,0 jest identyczna jak wartość obliczona bez uwzględnienia protolizy. Wynika to z faktu, że dla pH = 5,0 ułamek $[H^+]/K_{a1}$ jest zanedbywalnie mały we wzorze na S .

Dla pH = 2,0:

$$S = \left(\frac{K_{S0}}{4} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} \right)^2 \right)^{1/3} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Wartość rozpuszczalności soli przy uwzględnieniu protolizy dla pH = 2,0 jest różna niż wartość obliczona bez uwzględnienia protolizy.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B2

a. Na podstawie znajomości składu elementarnego soli **A** możemy określić jego stechiometrię:

$$n_{Na} : n_H : n_I : n_O = \frac{23,5}{M_{Na}} : \frac{0,7}{M_H} : \frac{43,1}{M_I} : \frac{32,7}{M_O} = 1,02 : 0,69 : 0,34 : 2,04 \approx 3 : 2 : 1 : 6$$

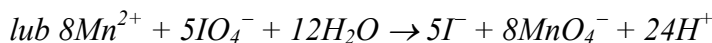
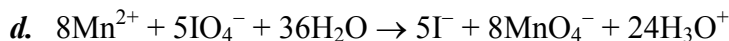
Związek **A** ma zatem następującą stechiometrię: $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$.

Związek A jest zatem diwodoroojodanem(VII) trisodu, nazywany również diwodoroortonadjodanem trisodu.

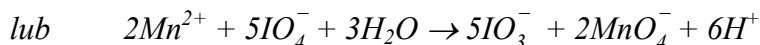
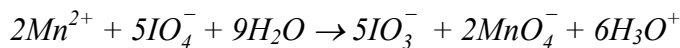
b. $\text{NaIO}_3 + 4\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

c. Ponieważ podsieć anionowa w związku **B** składa się z izolowanych jednostek strukturalnych, a jod ma koordynację tetraedryczną, to anion w związku **B** musi mieć stechiometrię IO_4^- , czyli jest to anion metanadjodanowy. Potwierdza to również reakcja roztworu soli **B** z azotanem(V) potasu, w wyniku której strąca się trudno rozpuszczalny osad. Jest to charakterystyczna reakcja analityczna dla jonu potasowego, dającego trudno rozpuszczalne osady z nadchloranami i nadjodanami.

Solą **B** jest metanadjodan sodu – NaIO_4 , otrzymywany w reakcji:



Należy również uznać odpowiedzi, w których jony nadjodanowe redukowane są do jonów jodanowych(V), czyli zgodnie z reakcją:



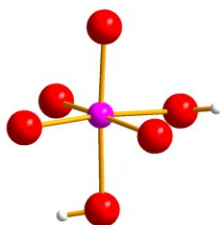
e. W wyniku ogrzewania związku **A** – $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ w podwyższonej temperaturze następuje jego dehydratacja. Na podstawie obserwowanego ubytku masy, można wyznaczyć ile cząsteczek wody zostaje odłączonych w wyniku tej reakcji w przeliczeniu na jedną cząsteczkę związku **A**:

$$n_{\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6} : n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6}}{M_{\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6}} : \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{100}{293,89} : \frac{6,1}{18,02} = 0,34 : 0,34$$

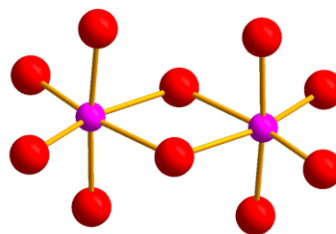
Czyli związek **C** ma wzór Na_3IO_5 .

f. Podsić anionowa w związku **A** składa się z izolowanych jednostek o stechiometrii – $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$, czyli anion ma budowę oktaedryczną, a ligandami są jony tlenkowe O^{2-} oraz jony wodorotlenowe OH^- .

Podsić anionowa w związku **C** składa się z dimerów o stechiometrii $\text{I}_2\text{O}_{10}^{6-}$ (anion dwumezonadjodanowy). Przy liczbie koordynacyjnej jodu wynoszącej 6 stechiometrię taką uzyskuje się poprzez uwspólnienie dwóch ligandów tlenkowych przez dwie jednostki IO_6 .

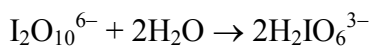


budowa anionu w soli **A** – $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$

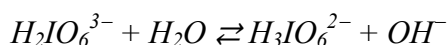


budowa anionu w soli **C** – $\text{I}_2\text{O}_{10}^{6-}$

g. Jony dwumezonadjodanowe – $\text{I}_2\text{O}_{10}^{6-}$ ulegają hydrolizie zgodnie z reakcją:



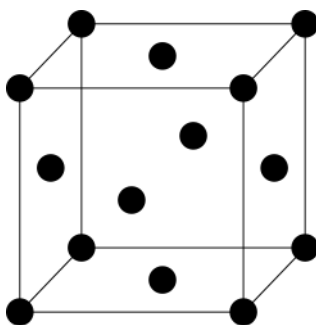
W wyniku tej reakcji powstają jony dwuwodoroortonadjodanowe, które posiadają własności zasadowe i ulegają dalszej hydrolizie i w roztworze ustala się równowaga:



Dlatego też wodny roztwór soli **A** oraz **C** ma odczyn zasadowy.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B3

- a. Na poniższym rysunku przedstawiono komórkę elementarną metalicznego wapnia. Pozycje atomów wapnia zaznaczono czarnymi kołami.



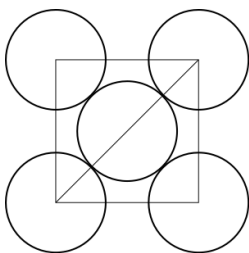
- b. Na jedną komórkę elementarną przypadają 4 atomy wapnia. W narożach znajduje się 8 atomów wapnia, z których każdy należy do 8 komórek elementarnych. Zatem na jedną komórkę elementarną przypada $1/8$ z każdego z tych atomów wapnia. Ponadto na środkach ścian znajduje się 6 atomów wapnia, z których każdy należy do dwóch komórek elementarnych. W sumie na jedną komórkę elementarną przypadają $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ atomy wapnia.
- c. Korzystając z równania Braggów-Wulfa wyznaczamy odległość między płaszczyznową d_{111} : $d_{111} = \frac{1 \cdot 1,5406 \text{ Å}}{2 \cdot \sin(27,56^\circ/2)} = 3,234 \text{ Å}$. Następnie na podstawie równania kwadratowego dla układu regularnego obliczamy długość krawędzi komórki elementarnej a :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a = d_{111} \sqrt{3}$$

$$a = 3,234 \text{ Å} \cdot \sqrt{3} = 5,601 \text{ Å}$$

Na poniższym rysunku przedstawiono widok ściany komórki elementarnej z zachowanymi proporcjami między promieniem metalicznym wapnia i długością krawędzi komórki elementarnej:



Wynika z niego, że $a \cdot \sqrt{2} = 4 \cdot r_{\text{Ca}}$ i stąd $r_{\text{Ca}} = 1,98 \text{ Å}$.

- d. Ksenon jest izostrukturalny z metalicznym wapniem. Posiada więc taką samą strukturę krystaliczną. Jedyną różnicą między sieciami przestrzennymi tych kryształów jest parametr komórki elementarnej. Żeby obliczyć promień van der Waalsa ksenonu postępujemy w analogiczny sposób, jak przy obliczaniu promienia metalicznego atomu wapnia:

$$d_{001} = \frac{2 \cdot 1,5406 \text{ Å}}{2 \cdot \sin(14,55^\circ)} = 6,132 \text{ Å}$$

$$a = d_{001}\sqrt{1} = d_{001} = 6,132 \text{ \AA}$$

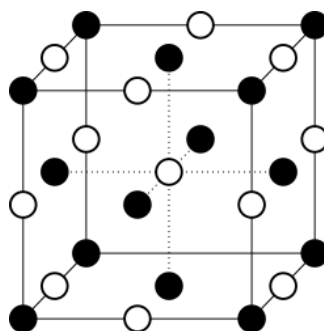
$$r_{\text{Xe}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 2,17 \text{ \AA}$$

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że refleks drugiego rzędu pochodzący od rodziny płaszczyzn (001) jest tożsamy z refleksem pierwszego rzędu pochodzącym od płaszczyzn (002). Wtedy:

$$d_{002} = \frac{1 \cdot 1,5406 \text{ \AA}}{2 \cdot \sin(14,55^\circ)} = 3,066 \text{ \AA}$$

$$a = d_{002}\sqrt{4} = 2d_{002} = 6,132 \text{ \AA}$$

- e. Na poniższym rysunku przedstawiono szkic komórki elementarnej tlenku wapnia. Pozycje kationów Ca^{2+} zaznaczono kołami zaczernionymi a anionów O^{2-} niezaczernionymi. Liniami przerywanymi zaznaczono oktaedryczne otoczenie jednego anionu tlenkowego.



Warto zauważyć, że rysunek wyglądałby identycznie, gdyby zamienić rolami kationy wapnia i aniony tlenkowe tzn. gdyby kationy wapnia zaznaczono kołami niezaczernionymi a aniony tlenkowe zaczernionymi.

- f. Na początku obliczamy odległość międzypłaszczyznową dla rodziny płaszczyzn (110) i parametr komórki elementarnej CaO:

$$d_{110} = \frac{2 \cdot 1,5406 \text{ \AA}}{2 \cdot \sin(53,84^\circ/2)} = 3,403 \text{ \AA}$$

$$a = d_{110}\sqrt{2} \Rightarrow a = 4,812 \text{ \AA}$$

Podobnie jak wcześniej refleks drugiego rzędu pochodzący od płaszczyzn (110) jest tożsamy z refleksem pierwszego rzędu pochodzącym od rodziny płaszczyzn (220).

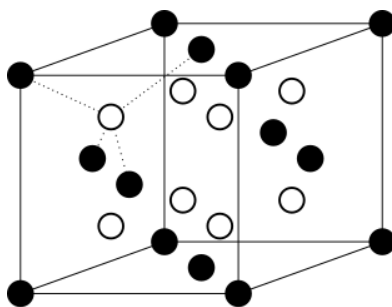
Patrząc na szkic komórki elementarnej tlenku wapnia można zauważyć, że

$$a = 2 \cdot r_{\text{Ca}^{2+}} + 2 \cdot r_{\text{O}^{2-}}$$

Skąd wynika, że $r_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} \cdot 4,812 \text{ \AA} - 1,36 \text{ \AA} = 1,05 \text{ \AA}$.

- g. Promień jonowy kationów wapnia jest niemal dwukrotnie mniejszy niż promień metaliczny atomów wapnia (odpowiednio 1,05 i 1,98 Å). Jest to spowodowane tym, że elektrony w kationach wapnia znajdują się na trzech powłokach elektronowych, a dodatkowe dwa elektrony powodujące elektryczne zobojętnienie kationów Ca^{2+} w metalicznym wapniu lokalizują się na kolejnej powłoce elektronowej (ściśle rzecz ujmując w kolejnym paśmie elektronowym obejmującym cały kryształ metalicznego wapnia).

- h.** Na poniższym rysunku przedstawiono szkic komórki elementarnej fluorku wapnia (fluorytu). Pozycje kationów Ca^{2+} zaznaczono kołami zaczernionymi a anionów F^- niezaczernionymi. Liniami przerywanymi zaznaczono tetraedryczne otoczenie jednego anionu fluorkowego.



- i.** Na początku obliczamy odległość międzypłaszczyznową dla rodziny płaszczyzn (131) i parametr komórki elementarnej fluorytu:

$$d_{131} = \frac{1 \cdot 1,5406 \text{ \AA}}{2 \cdot \sin(55,78^\circ/2)} = 1,647 \text{ \AA}$$

$$a = d_{131} \sqrt{11} \Rightarrow a = 5,462 \text{ \AA}$$

Patrząc na szkic komórki elementarnej fluorytu można zauważyć, że odległość między kationem wapnia i anionem fluorkowym równa jest $\frac{1}{4}$ długości przekątnej komórki elementarnej:

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{F}^-}$$

Skąd wynika, że $r_{\text{F}^-} = \frac{5,462 \text{ \AA} \cdot \sqrt{3}}{4} - 1,05 \text{ \AA} = 1,32 \text{ \AA}$.

- j.** Promienie jonowe anionów fluorkowych i tlenkowych są bardzo zbliżone (odpowiednio 1,36 i 1,32 Å). W obu anionach występuje w sumie po 10 elektronów na dwóch powłokach elektronowych. Ładunek jądra fluoru jest o 1 ładunek elementarny wyższy niż jądra tlenu i stąd wynika nieco mniejszy rozmiar anionu fluorkowego.

Rozwiązanie zadania B4

- a.** Obliczamy stężenie molowe antracenu w roztworze przy założeniu, że gęstość roztworu jest równa gęstości rozpuszczalnika:

$$c_1 = \frac{m}{M_w \cdot V} = \frac{35,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{178,2 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ dm}^3} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, \quad (2)$$

gdzie: m - masa antracenu, V – objętość toluenu, M_w – masa molowa antracenu.

Ciśnienie osmotyczne roztworu obliczamy ze wzoru 1:

$$\pi_{01} \approx c_1 \cdot R \cdot T = 498 \text{ Pa} \quad (3)$$

Ciśnienie przeliczamy na wysokość słupa roztworu, Δh_{01} (ciśnienie hydrostatyczne), korzystając z wzoru, w którym ρ oznacza gęstość roztworu (równą gęstości toluenu zgodnie z przybliżeniem sugerowanym w treści zadania), a g jest przyspieszeniem ziemskim:

$$\Delta h_{01} = \frac{\pi_{01}}{\rho \cdot g} = \frac{498 \text{ N/m}^2}{861 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2} = 5,90 \text{ cm} \quad (4)$$

- b. Obliczenie objętości rozpuszczalnika, ΔV , jaka przepływa do roztworu opieramy na założeniu, że w trakcie rozcieńczania roztworu objętość zostaje zachowana, czyli:

$$0,25 \cdot \pi \cdot d_B^2 \cdot \Delta h_B = 0,25 \cdot \pi \cdot d_A^2 \cdot \Delta h_A = \Delta V, \quad (5)$$

przy czym należy pamiętać, że tu $\pi = 3,14$ a $\Delta h_B + \Delta h_A = \Delta h$.

Podstawiając w równaniu (5) $\Delta h_A = \Delta h - \Delta h_B$ otrzymujemy po odpowiednich przekształceniach:

$$\Delta h_B = \Delta h \cdot \frac{r^2}{r^2 + 1}, \text{ gdzie } r = \frac{d_A}{d_B}. \quad (6)$$

Objętość rozpuszczalnika, jaka przepłynie przez membranę wynosi zatem:

$$\Delta V = 0,25 \cdot \pi \cdot \Delta h_B \cdot d_B^2 = 0,25 \cdot \pi \cdot d_B^2 \cdot \Delta h \cdot \frac{r^2}{r^2 + 1}. \quad (7)$$

- c. Wstawiając dane z doświadczenia 1, w którym $r = 2$, a obliczona przybliżona wartość zmiany poziomów cieczy w osmometrze wynosi $\Delta h_{01} = 5,90 \text{ cm}$, do wzoru (7) otrzymujemy $\Delta V_{01} = 0,93 \text{ cm}^3$.

Końcowe stężenie antracenu w części B osmometru obliczamy następująco:

$$c_{k01} = c_1 \cdot 5,00 / (0,93 + 5,00) = 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Względna zmiana objętości oszacowana na podstawie maksymalnej możliwej różnicy poziomów cieczy w ramionach osmometru wynosi $0,93/5 = 0,186$, czyli 18,6 %. Wynika to z dużej średnicy rurki B w osmometrze i dlatego konieczne jest uwzględnienie zmiany stężenia roztworu w B w trakcie procesu osmozy, zgodnie z poleceniami **d** i **e**.

- d. Przenikający przez membranę rozpuszczalnik zmienia stężenie roztworu doprowadzając je do stężenia równowagowego, c_{R1} . Stężenie to obliczymy wg zależności:

$$c_{R1} = c_1 \cdot \frac{V}{V + \Delta V}. \quad (8)$$

Równowagowe stężenie roztworu odpowiada równowagowemu ciśnieniu osmotycznemu, które musi być równe ciśnieniu hydrostatycznemu wynikającemu ze zmiany poziomów cieczy w A i B, Δh_1 :

$$\rho \cdot g \cdot \Delta h_1 = c_{R1} \cdot R \cdot T \quad (9)$$

Po wstawieniu do równania (8) równania (7) zamiast ΔV , a następnie równania (8) do równania (9) otrzymujemy równanie kwadratowe względem zmiennej Δh_1 :

$$\rho g \Delta h_1 = c_1 \frac{V}{V + \frac{\pi d_B^2 r^2}{4(r^2 + 1)} \Delta h_1} R T \quad (10)$$

Po podstawieniu danych do równania (10) i odpowiednich przekształceniach, pamiętając o zachowaniu właściwych jednostek występujących w równaniu wielkości, otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$(\Delta h_1)^2 + 31,85 \cdot \Delta h_1 - 187,8 = 0, \quad (11)$$

a po jego rozwiązaniu: $\Delta h_1 = 5,09 \text{ cm}$.

Objętość toluenu, jaka przepłynęła z A do B liczymy wstawiając dane z doświadczenia 1 do wzoru (7) otrzymując: $\Delta V_1 = 0,80 \text{ cm}^3$.

- e. Stężenie równowagowe w części B osmometru obliczone ze wzoru (8) wynosi: $c_{k1} = 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, a ciśnienie osmotyczne $\pi_1 = 430 \text{ Pa}$.

Dla sprawdzenia poprawności obliczeń przeliczamy $\Delta h_1 = 5,09 \text{ cm}$ na ciśnienie hydrostatyczne otrzymując:

$$p = \rho \cdot g \cdot \Delta h_1 = 430 \text{ Pa},$$

czyli wartość identyczną z obliczonym wyżej ciśnieniem osmotycznym.

- f. Ciśnienie osmotyczne w doświadczeniu 2 jest takie samo jak w doświadczeniu 1, zatem różnica poziomów, Δh_2 , będzie taka sama, ale inne będą wartości Δh_{A2} i Δh_{B2} ponieważ stosunek średnic ramion osmometru wynosi $r = 10$.

Obliczona ze wzoru (7) zmiana objętości roztworu wynosi $\Delta V_2 = 0,046 \text{ cm}^3$, co stanowi 0,9% objętości roztworu. Możemy zatem zastosować przybliżone obliczenia jak w poleceniu a. Obliczone zgodnie z wzorem (8) końcowe stężenie rozcieńczonego roztworu zmieni się nieznacznie:

$$c_{k2} = c_1 \cdot 5,00 / (5,00 + 0,046) = 1,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

a ciśnienie osmotyczne wynosi: $\pi_2 = 494 \text{ Pa}$.

- g. Możemy wyobrazić sobie eksperyment, w którym połączono dwa osmometry tak, że część zawierająca czysty rozpuszczalnik jest częścią wspólną, a w drugiej części każdego z nich umieszczono dwa roztwory o stężeniach c_I i c_{II} . W każdym z osmometrów wytworzy się ciśnienie odpowiednio:

$$\pi_I \approx c_I \cdot R \cdot T \quad \text{ i } \quad \pi_{II} \approx c_{II} \cdot R \cdot T \quad (12)$$

Ponieważ punktem odniesienia dla tych ciśnień jest ten sam rozpuszczalnik, ciśnienie osmotyczne między tymi dwoma roztworami będzie równe różnicy ciśnień w osmometrach I i II, a zatem możemy odjąć stronami równania (12) otrzymując wypadkowe ciśnienie osmotyczne

$$\Delta \pi \approx (c_I - c_{II}) \cdot R \cdot T \quad (13)$$

W doświadczeniu 3 osmometr napełniono dwoma roztworami:

część B roztworem o stężeniu $c_{B3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, a część A roztworem o stężeniu dwukrotnie większym, tj. $c_{A3} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Należy zwrócić uwagę, że w tym przypadku po osiągnięciu równowagi ciśnienie będzie większe w części A, czyli ciśnienie osmotyczne ze względu na tak dobrane stężenia jest tutaj takie samo (co do wartości bezwzględnej) jak w doświadczeniu 1, ale poziom cieczy będzie wyższy w części A (w części A niemal się nie zmieni natomiast w części B spadnie poniżej poziomu początkowego) :

$$\pi_{k3} \approx (c_A - c_B) \cdot R \cdot T = 498 \text{ Pa} \quad \text{ i } \quad \Delta h_3 = -5,90 \text{ cm}.$$

- h. Ze wzoru (7) obliczamy $\Delta V_3 = -0,046 \text{ cm}^3$. Podobnie jak w poleceniu f objętość przechodzącego przez membranę rozpuszczalnika jest tak mała, że możemy skorzystać z przybliżonej metody obliczeń. Końcowe stężenie w częściach A i B w doświadczeniu 3 wynoszą odpowiednio:

$$c_{kB3} = c_{B3} \cdot 5,00 / (5,00 - 0,046) = 2,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

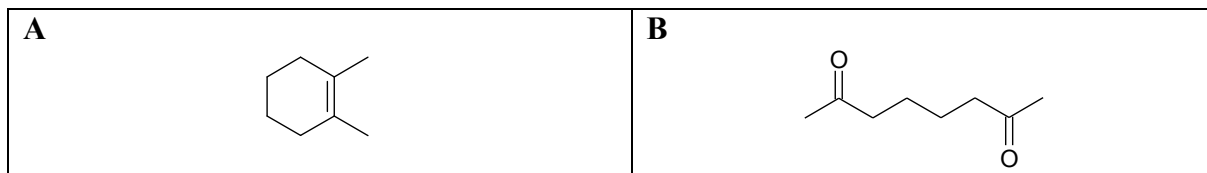
$$c_{kA3} = c_{A3} \cdot 5,00 / (5,00 + 0,046) = 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

a ciśnienie osmotyczne w części A obliczone jako kolejne przybliżenie wynosi: $\pi_{k3} = 484 \text{ Pa}$. Odpowiadające temu ciśnieniu osmotycznemu ciśnienie hydrostatyczne przeliczone na różnicę poziomów cieczy daje poprawioną wartość $\Delta h_{k3} = -5,73 \text{ cm}$.

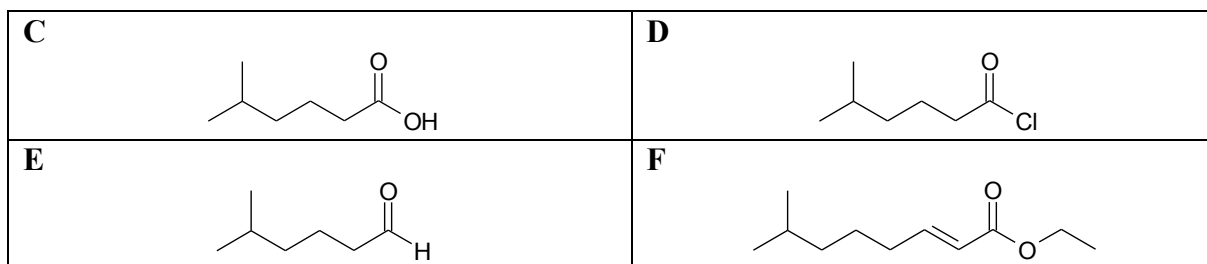
ROZWIĄZANIE ZADANIA B5

a. **Zadanie I** Nie można jednoznacznie określić struktury związku A.

b. Przykładowe struktury związków A i B:



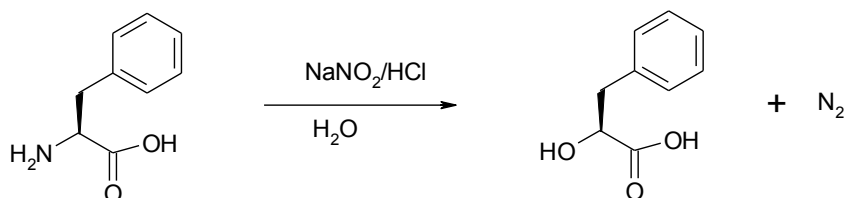
c. **Zadanie III**



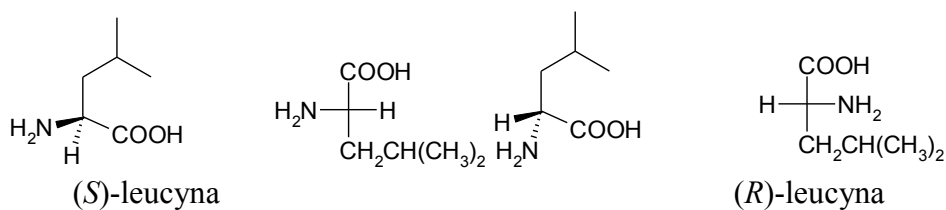
d. **Zadanie III**

$10,1 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ stanowi 0,45 milimola. $74,1 \text{ mg}/0,45 \text{ mmol} = 164,7 \text{ g/mol}$. Aminokwasem, który był użyty w reakcji jest fenyloalanina.

e.

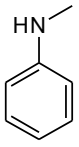
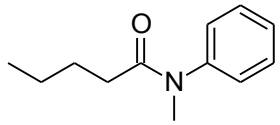
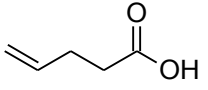
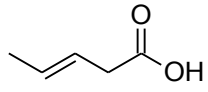
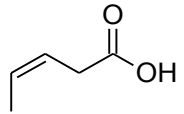
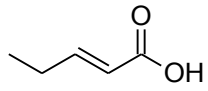
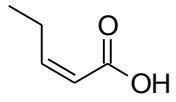


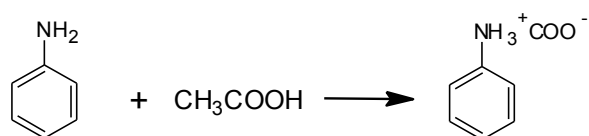
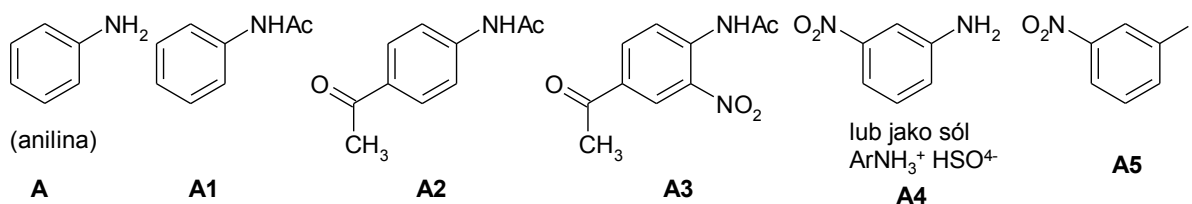
f.

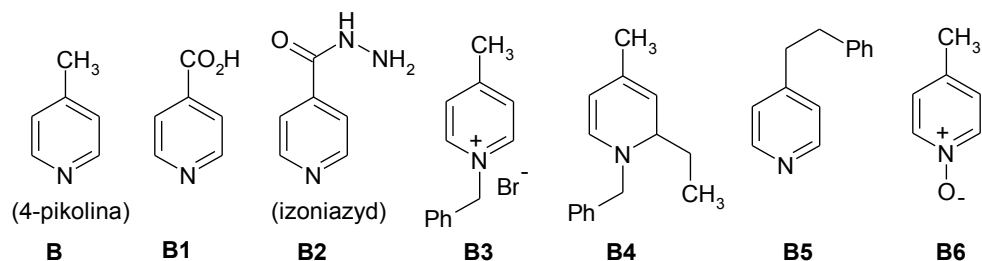


L- leucyna jest enancjomerem (S)

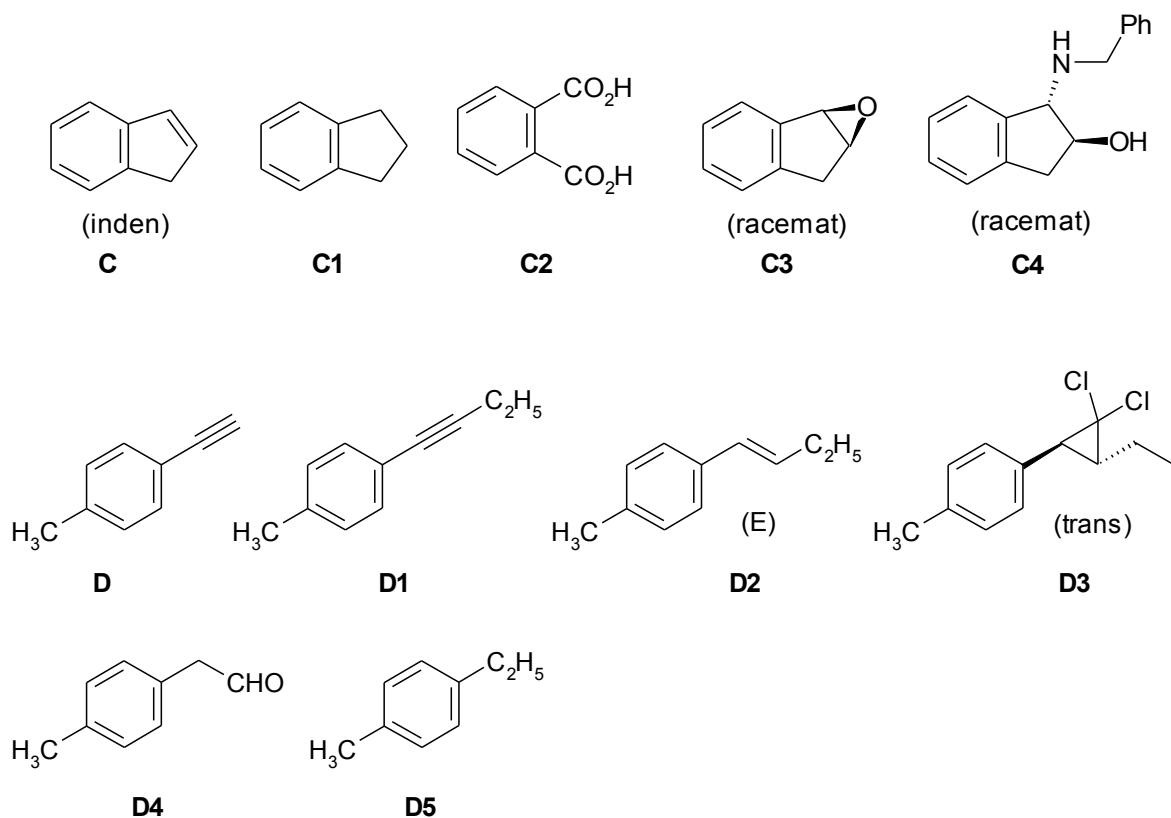
ROZWIĄZANIE ZADANIA B6**a.**Związek A: $\text{CH}_3\text{-CH(Br)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ Związek B: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ Związek C: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$

Związek D		Związek E	
			
b. Związek X		c. Izomery konstytucyjne związku X (z zachowaniem grupy karboksylowej)	
 Kwas pent-4-enowy		 Kwas (<i>E</i>)-pent-3-enowy	 Kwas (<i>Z</i>)-pent-3-enowy
		 Kwas (<i>E</i>)-pent-2-enowy	 Kwas (<i>Z</i>)-pent-2-enowy

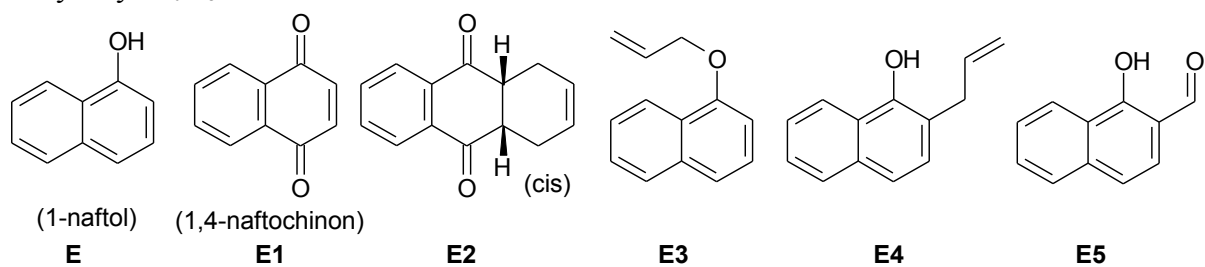
d. Enancjomery związku A**e.** W reakcji powstaje rozpuszczalna sól (octan aniliny), która ze względu na budowę jonową będzie w wodzie rozpuszczalna**ROZWIĄZANIE ZADANIA B7****a.**



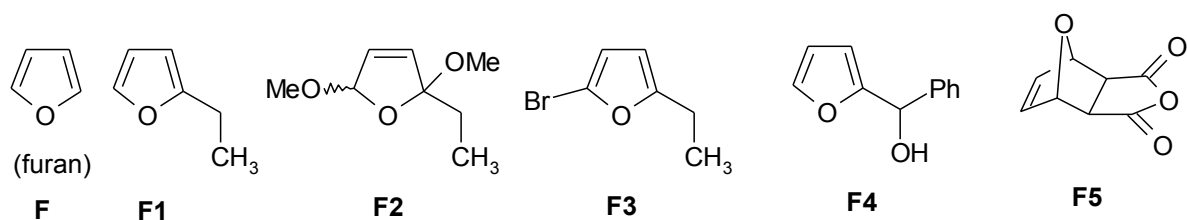
b. Jedyny wzór sumaryczny który można przypisać węglowodorom **C** i **D** to C_9H_8 .



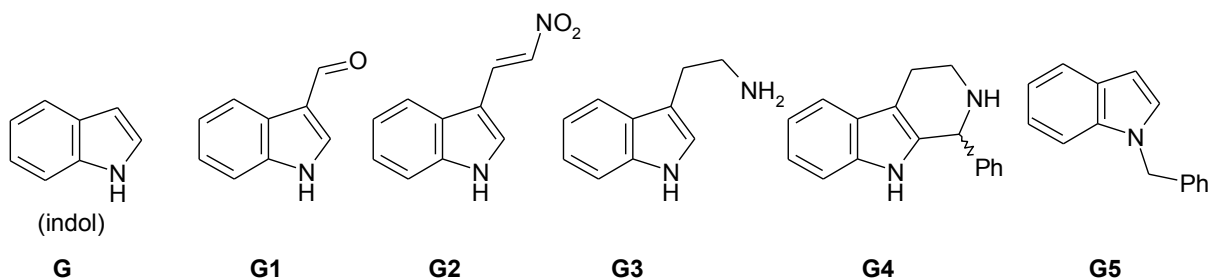
c. Wzór sumaryczny $C_{10}H_8O$.



d.

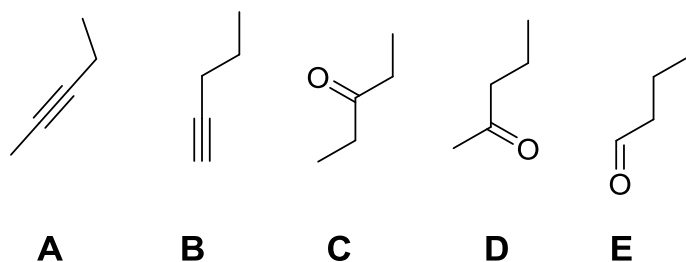


e.



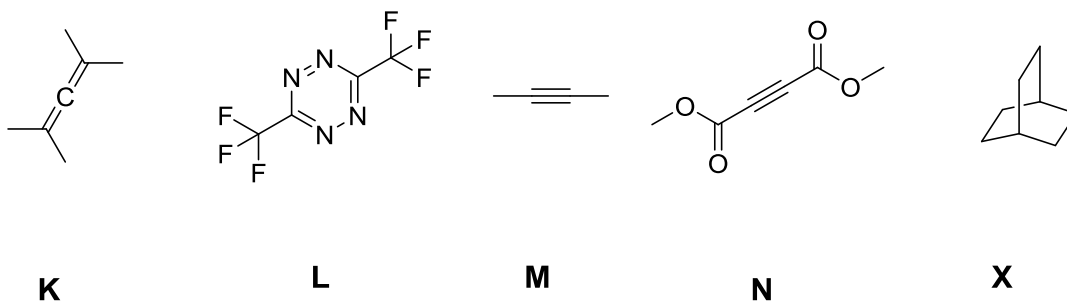
ROZWIĄZANIE ZADANIA B8

- a. Ustalamy wzór sumaryczny związku A: $11,2 \text{ dm}^3 \text{ CO}_2$ odpowiada 0,5 mola CO_2 , czyli 6,01 g węgla. Wzór empiryczny związku A: $\text{C}_{0,5}\text{H}_{0,80}$, czyli C_5H_8 . Z warunków zadania wynika, że wzór empiryczny musi być również wzorem sumarycznym. Wzory związków A-E.



- b. Warunki (i) $\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (hydroksyrtęciowanie)
 Warunki (ii) 1. BH_3 2. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ (hydroborowanie -utlenianie)

ROZWIĄZANIE ZADANIA B9



Związek K – jeden sygnał na widmie ^1H NMR

Związek L - jeden sygnał na widmie ^{19}F NMR

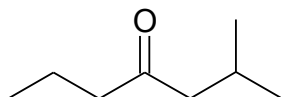
Związek M – jeden sygnał na widmie ^1H NMR

Związek N – jeden sygnał na widmie ^1H NMR

Związek X – dwa sygnały na widmie ^1H NMR, dwa sygnały na widmie ^{13}C NMR.

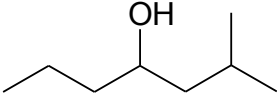
ROZWIĄZANIE ZADANIA B10

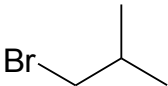
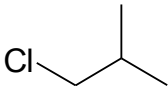
- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; Interpretacja widma ^1H NMR: 9,76 ppm – CHO ; 2,27 ppm – CH_2CHO ; 1,67 ppm – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; 0,97 ppm – CH_3 .
- b. $M = 128$ m/e. Około 1 % atomów węgla stanowi izotop ^{13}C , a więc każda cząsteczka zawierająca ten izotop da pik jonu molekularnego o wartości o 1 większej. Na przykład w widmach MS związków zawierających 8 atomów węgla intensywność piku $M+1$ względem intensywności piku M przekracza 8 %. Dodatkowo znajdujące się w cząsteczkach izotopy deuteru (^2H – zawartość ok. 0,02 % atomów wodoru) podwyższają wysokość piku $M+1$.
- c. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$.
- d.

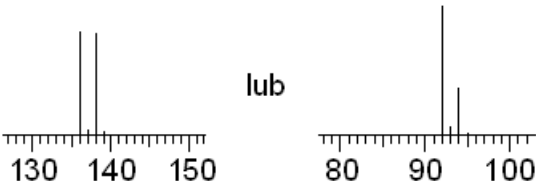


- e. Analiza widma MS Związku A wskazuje na pik jonu molekularnego równy 128 m/e. W widmie ^{13}C NMR obserwujemy siedem sygnałów, przy czym jeden jest wyraźnie wyższy, więc można uznać, że cząsteczka Związku A zawiera osiem atomów węgla.

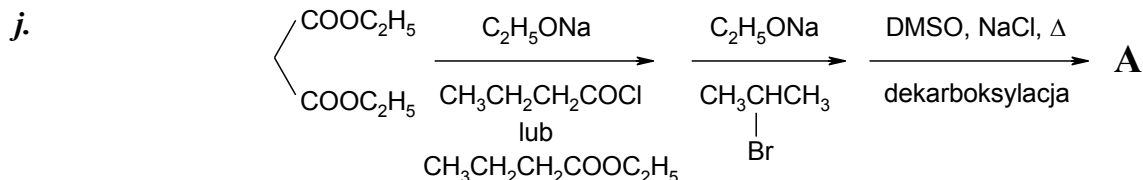
Oznacza to, że na pozostałe atomy przypada $128 - 8 \times 12 = 128 - 96 = 32$ u. Wnioskujemy, że cząsteczka zawiera jeden atom tlenu i 16 atomów wodoru. Wzór $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ wskazuje na jeden stopień nienasycenia. Widmo IR wskazuje na obecność grupy karbonylowej (pasma ok. 1615 cm^{-1}), co znajduje pełne potwierdzenie w widmie ^{13}C NMR (sygnał 210 ppm; *obniżona intensywność tego sygnału wynika z warunków wykonywania widma ^{13}C NMR przy całkowitym odprężaniu od protonów*). Widmo IR nie wskazuje na obecność grupy aldehydowej, ponieważ brak pasm w zakresie $2700\text{--}2830\text{ cm}^{-1}$, stąd wniosek, że Związek A jest ketonem z nasyconymi resztami węglowodorowymi. Należy również zwrócić uwagę, że w widmie ^{13}C NMR brak jest sygnałów w zakresie 55–130 ppm, co wyklucza obecność wiązań $\text{C}=\text{C}$ oraz $\text{C}=\text{O}$. Spośród sześciu sygnałów atomów węgla w zakresie alifatycznym (10–55 ppm) trzy pochodzą wprost ze związku C, natomiast pozostałe trzy sygnały (w tym jeden o podwójnej intensywności) trzeba przypisać reszcie izobutylowej.

- f.  Treść zadania wskazuje na syntezę u udziale związków Grignarda. W wyniku reakcji aldehydu z odczynnikami metaloorganicznymi tworzy się alkohol drugorzędowy.

- g.  lub 

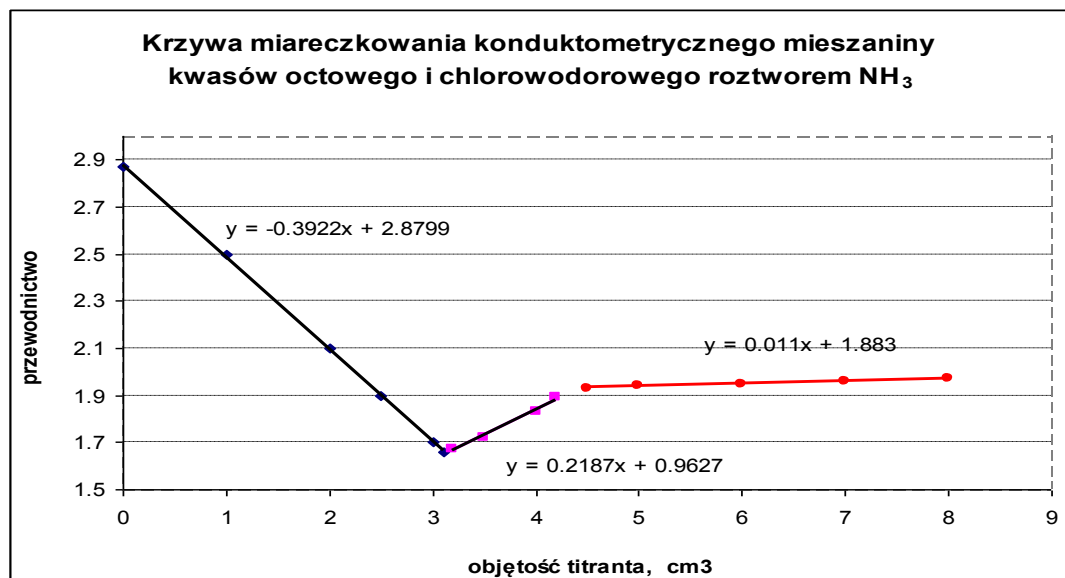
- h. 

i. Alkohol izobutyłowy + HBr lub alkohol izobutyłowy + HCl/ZnCl₂.



ROZWIĄZANIE ZADANIA B11

a. Krzywa dla miareczkowania konduktometrycznego



Po naniesieniu wyników na wykres punkty układają się wzdłuż trzech prostych: prosta 1 - punkty zaznaczone rombami (dla objętości titranta 0 do 3,1 cm³), prosta 2 - punkty zaznaczone kwadratami (dla objętości titranta od 3,2 do 4,1 cm³) i prosta 3 - punkty zaznaczone kółkami (dla objętości titranta od 4,2 do 8,0 cm³). Punkt końcowy miareczkowania kwasu chlorowodorowego przypada dla punktu przecięcia krzywej 1 i 2, punkt końcowy miareczkowania kwasu octowego przypada dla punktu przecięcia krzywej 2 i 3.

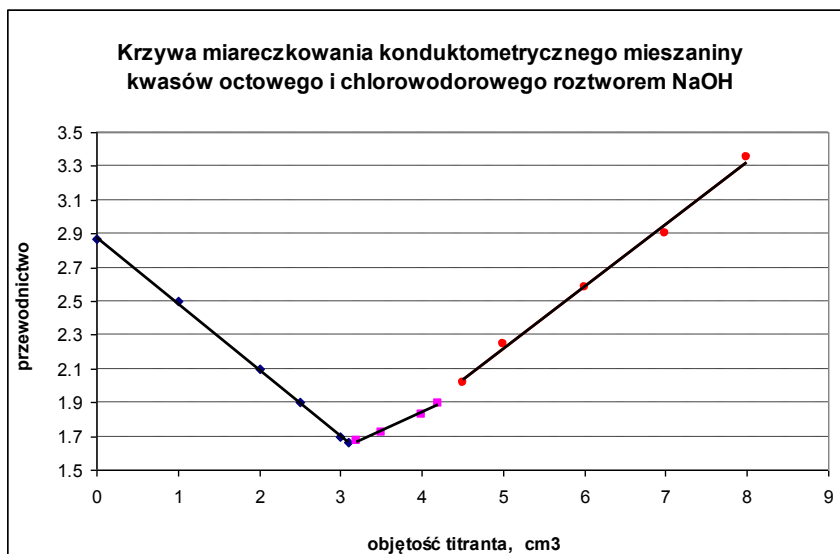
Przedstawione na rysunku proste opisane są równaniami wyznaczonymi metodą regresji liniowej (za pomocą kalkulatora lub arkusza kalkulacyjnego).

Dla dwóch prostych $Y = A_1 + B_1X$ i $Y = A_2 + B_2X$ współrzędna punktu X dla miejsca przecięcia prostych wynosi $X = (A_2 - A_1) / (B_1 - B_2)$, co dla pierwszych dwóch prostych $X_{1,2} = 3,17 \text{ cm}^3$, zaś dla prostych drugiej i trzeciej $X_{2,3} = 4,31 \text{ cm}^3$. Tak więc na zmiareczkowanie kwasu chlorowodorowego zużyto 3,17 cm³ amoniaku, a na kwas octowy 1,14 (4,31-3,17) cm³. Uwzględniając wyniki miareczkowania oznaczono w próbce 57,8 mg kwasu chlorowodorowego i 34,2 mg kwasu octowego.

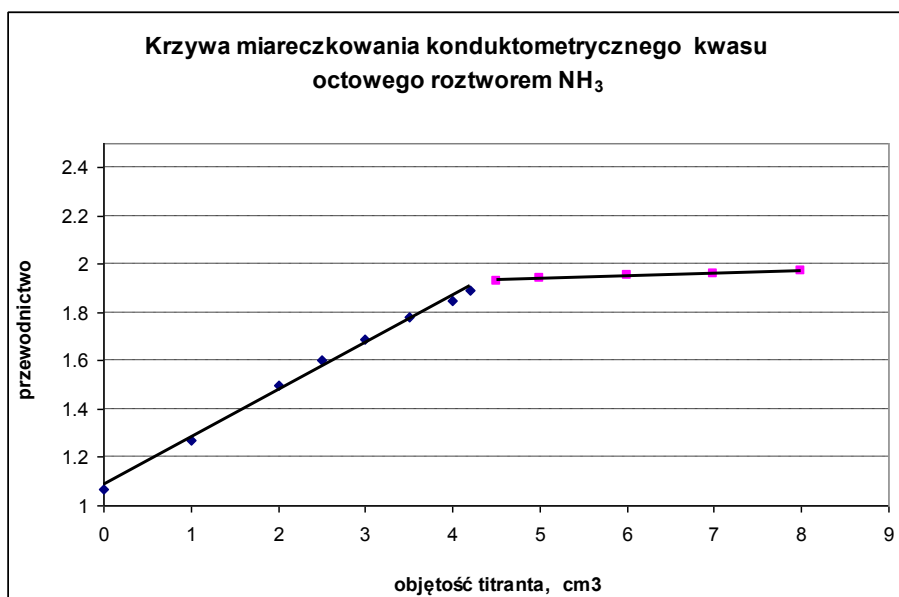
b. Kształt krzywej miareczkowania. Na początku mamy do czynienia z dobrze dysocjowanym kwasem chlorowodorowym, obniżenie przewodnictwa roztworu po dodawaniu roztworu amoniaku wynika z obniżenia stężenia ruchliwych jonów wodorowych, wiązanych przez amoniak w jony amonowe, o zdecydowanie niższej przewodności (prosta 1). Drugą część wykresu, wzrastające przewodnictwo wraz z dodawanym titrantem, powoduje powstawanie dobrze zdysocjowanego octanu amonu. Trzecia część

krzywej to ustabilizowane przewodnictwo, dodatek słabo zdysocjowanego amoniaku nie powoduje istotnego wzrostu przewodnictwa.

- c. Zmiana będzie dotyczyć trzeciej części krzywej, gdzie dodatek wodorotlenku sodu powoduje znaczny wzrost przewodności na skutek obecności w roztworze jonów OH^- o znacznej ruchliwości. Poglądowy rysunek wyglądałby następująco:

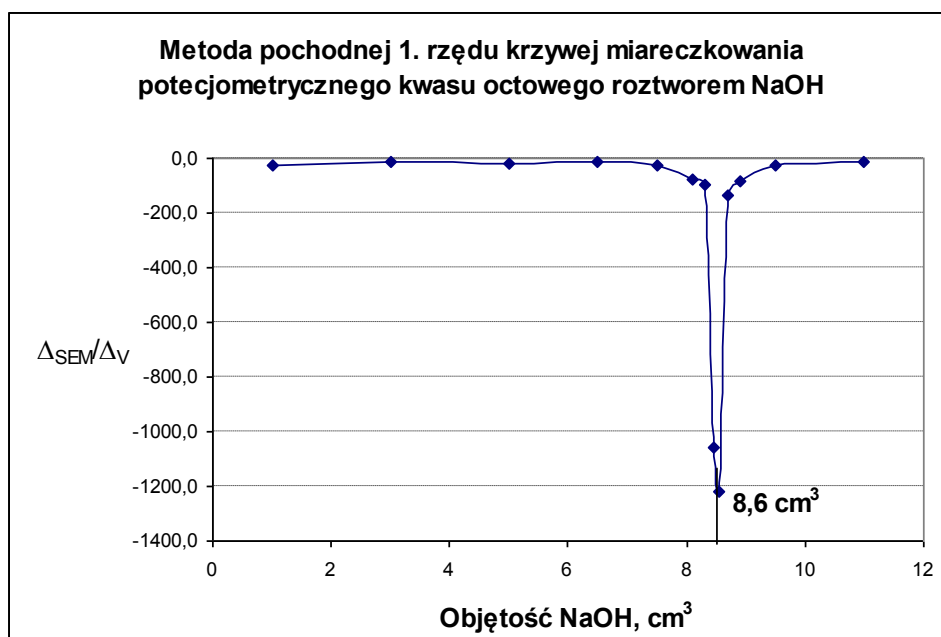
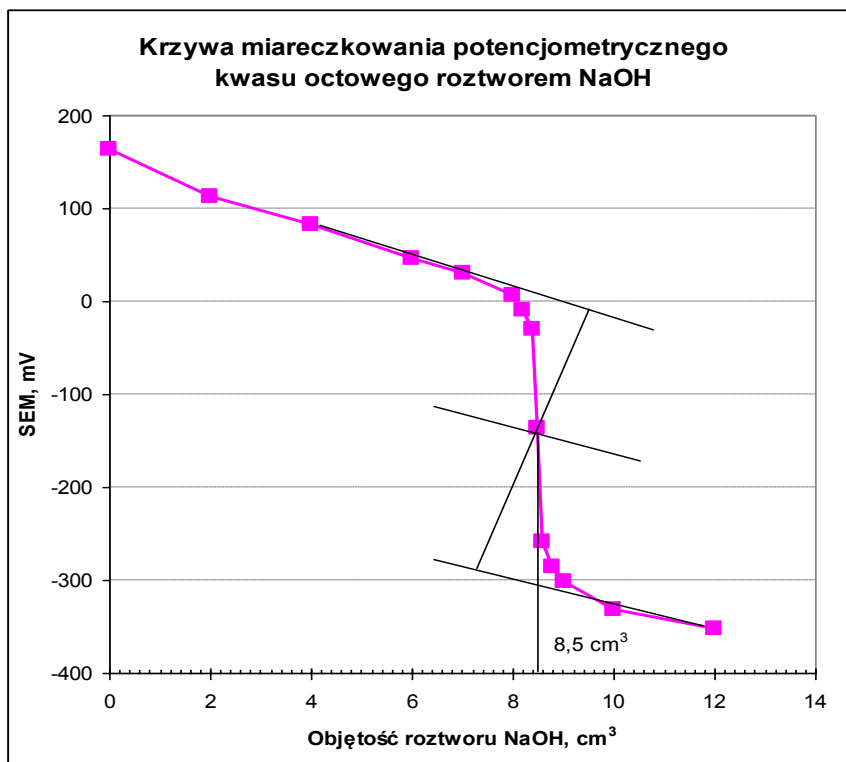


- d. W takim przypadku praktycznie nie występowałaby część wykresu obrazowana prostą 1, od pierwszych porcji titranta następowałby powolny wzrost przewodnictwa aż do uzyskania objętości ok. $4,3 \text{ cm}^3$, po czym przyrost przewodnictwa byłby minimalny, co pokazuje rysunek:

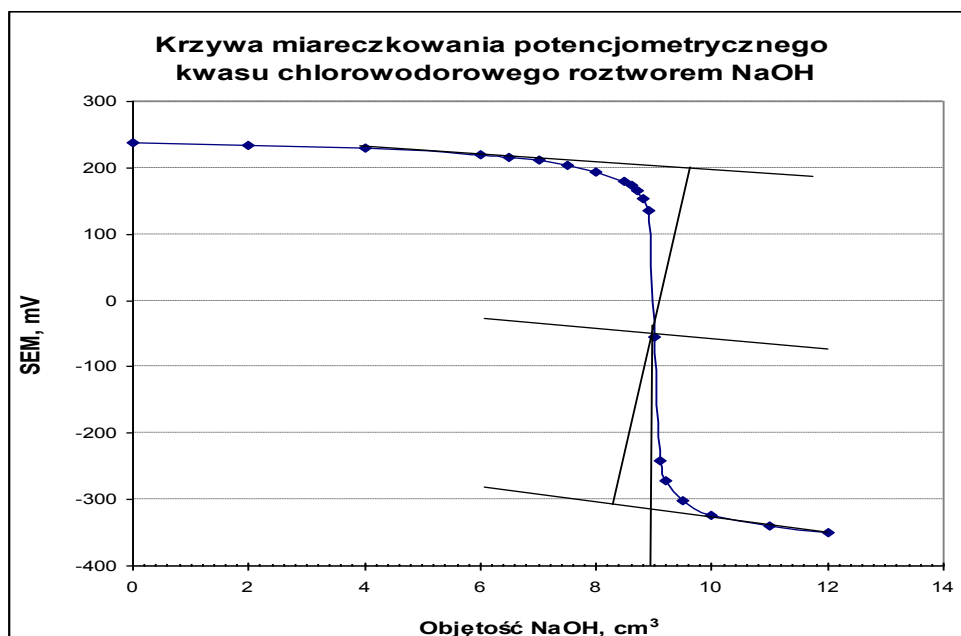


ROZWIĄZANIE ZADANIA B12

a, b

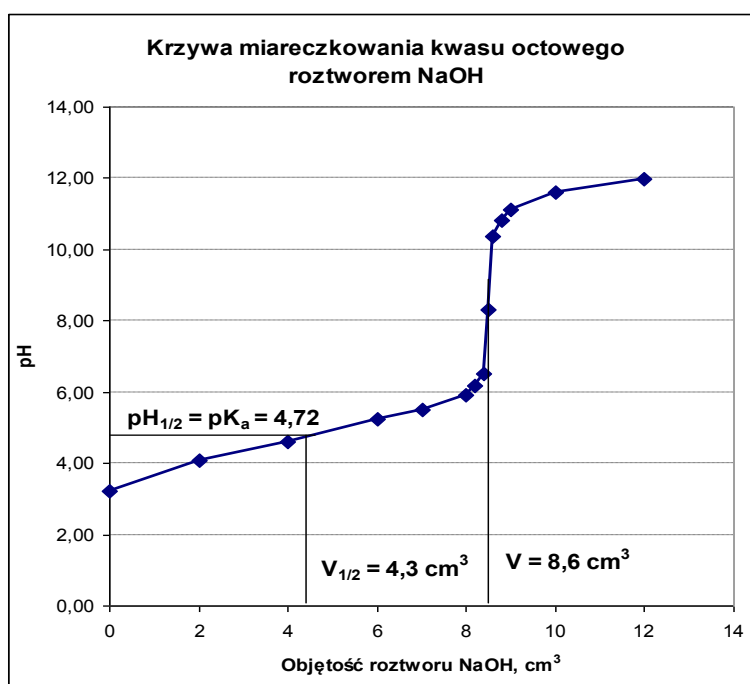


Krzywa miareczkowania potencjometrycznego kwasu octowego roztworem NaOH ma wyraźnie zaznaczony skok SEM dla 8,6 cm³ titranta. Szczególnie wyraźnie widać to na pochodnej 1. rzędu krzywej miareczkowania, która osiąga minimum (punkt przegięcia na krzywej miareczkowania). Objętość ta pozwala na obliczenie stężenia próbki kwasu octowego. **Wynosi ona 1,075 mol/dm³.**



Wyznaczona z krzywej miareczkowania potencjometrycznego kwasu chlorowodorowego objętość roztworu NaOH, przy której skok krzywej miareczkowania jest maksymalny, wynosi $9,0 \text{ cm}^3$. Daje to stężenie próbki kwasu chlorowodorowego równe $1,125 \text{ mol/dm}^3$.

c.

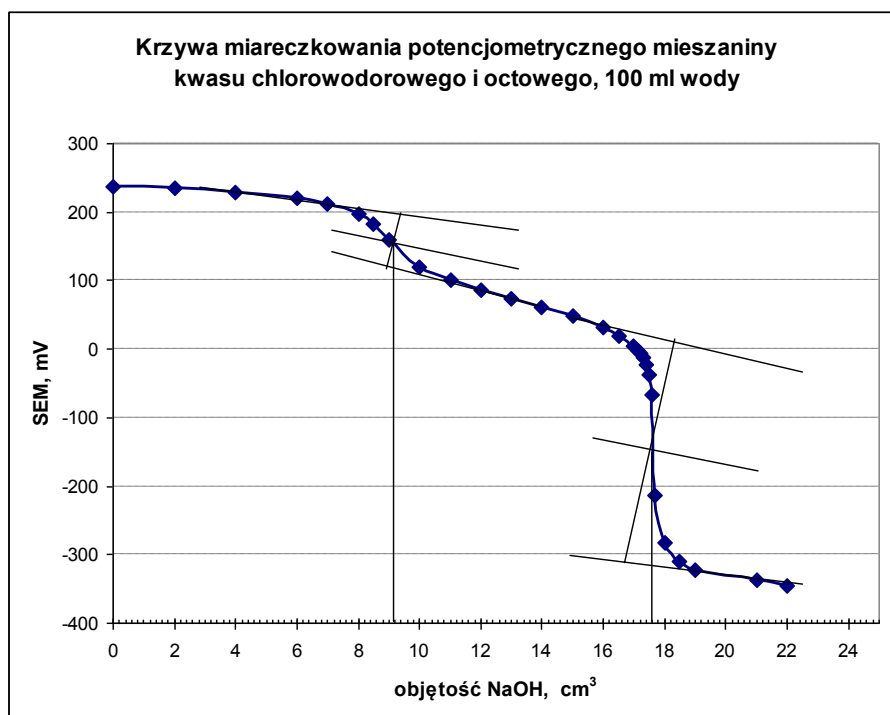


Wykorzystując równanie opisujące charakterystykę elektrody szklanej, tj. zależność $\text{SEM} = f(\text{pH})$ (dla podanych danych $\text{SEM} = -59,1 \text{ pH} + 355,1$) można wykreślić krzywą miareczkowania kwasu octowego jako zależność pH od objętości titranta.

Z tej krzywej można wyznaczyć pH dla punktu $V_{1/2}$, tj. objętości titranta równej połowie objętości titranta, potrzebnej na całkowite odmiareczkowanie kwasu octowego. Można w tym przypadku zapisać wzór na stałą dysocjacji kwasu octowego:

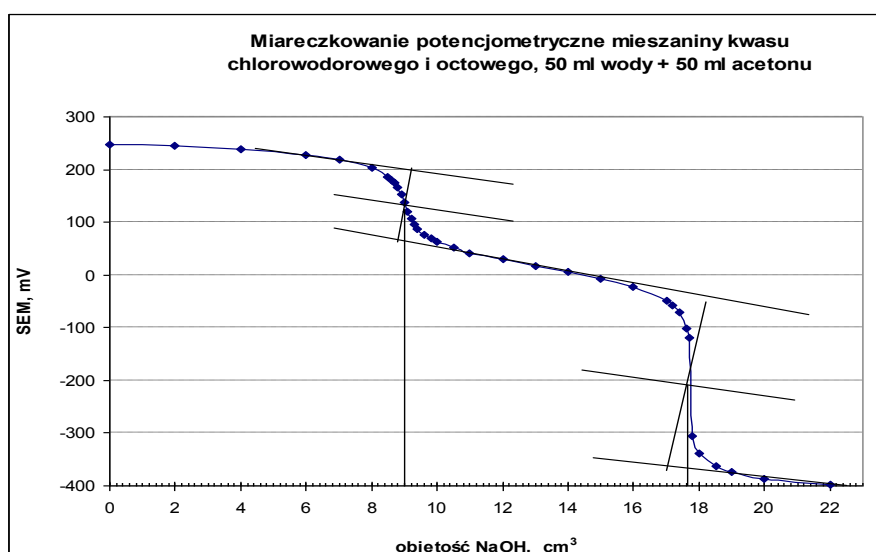
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \text{ a dla } [CH_3COO^-] = [CH_3COOH] \text{ zachodzi równość } pH = pK_a$$

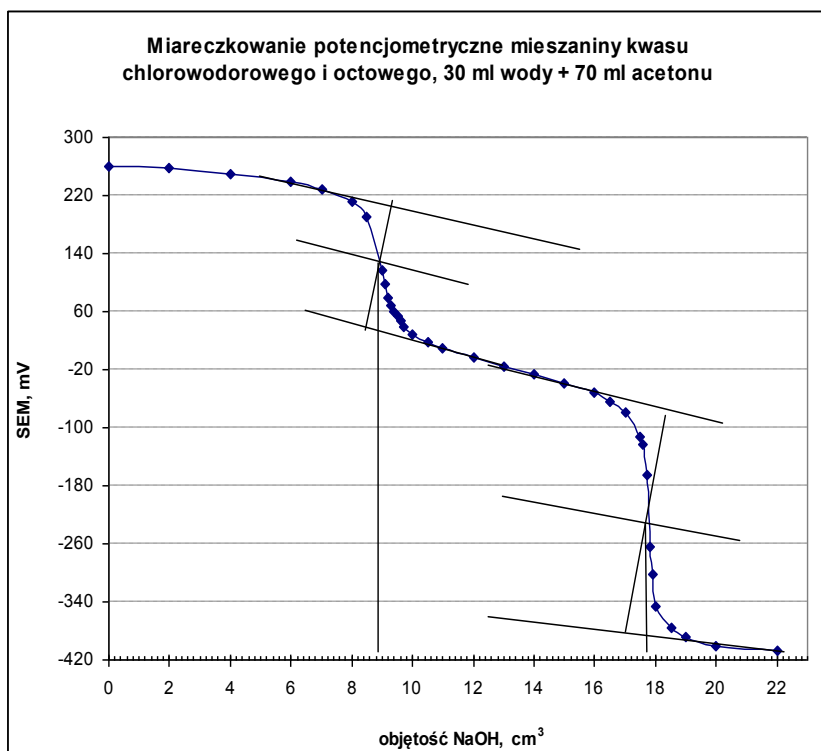
d.



Miareczkowanie potencjometryczne mieszaniny kwasu octowego i chlorowodorowego w środowisku wodnym nie daje wyraźnego skoku przy objętości titranta odpowiadającego za zmiareczkowanie kwasu chlorowodorowego. Wyraźny skok pojawia się dopiero po odmiareczkowaniu obydwu kwasów przy 17,6 cm³ titranta. Zmiana barwy wskaźnika, jakim jest błękit tymolowy, z czerwonej na żółtą (pierwsza zmiana barwy) następuje przy niecałkowitym odmiareczkowaniu kwasu chlorowodorowego. Natomiast zmiana barwy żółtej na niebieską (druga zmiana barwy) odpowiada odmiareczkowaniu sumy kwasów. W związku z tym nie jest możliwe potencjometryczne oznaczenie zarówno kwasu chlorowodorowego jak i octowego w ich mieszaninie w roztworze wodnym.

e.





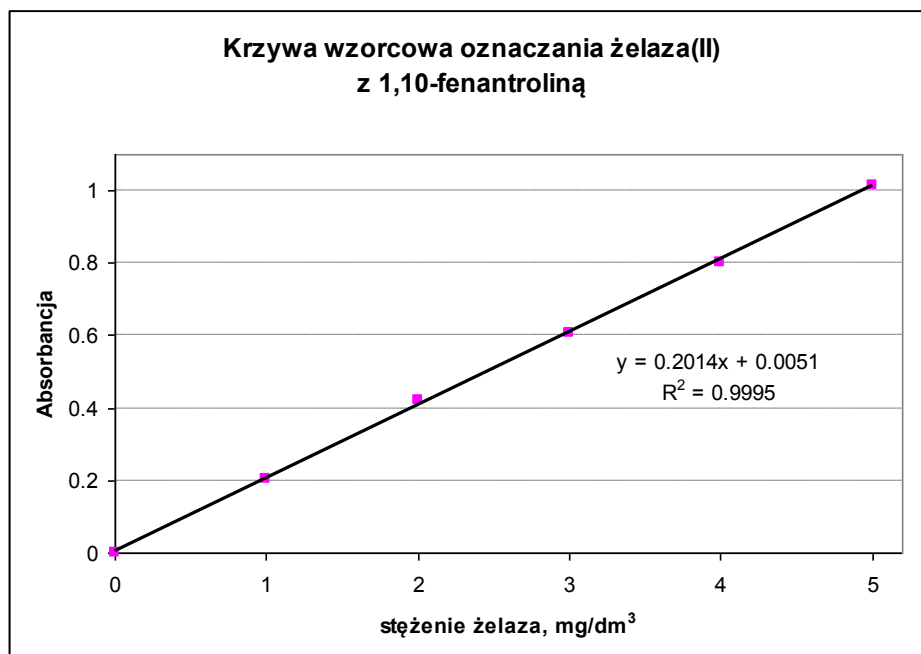
Wprowadzenie acetonu do roztworu mieszaniny kwasu octowego i kwasu chlorowodorowego powoduje, że widać wyraźnie skok SEM zarówno dla kwasu chlorowodorowego jak i octowego.

Aceton, rozpuszczalnik o stałej dielektrycznej znacznie niższej od wody, powoduje działanie różnicujące, zmniejszające na tyle dysocjację kwasu octowego, że staje się on na tyle słaby, że widać dwa skoki krzywej miareczkowania: jeden dla wyraźnie mocniejszego kwasu chlorowodorowego i drugi dla słabszego kwasu octowego.

Gdy zawartość acetonu w roztworze miareczkowanym jest na poziomie 70% , możliwe jest miareczkowanie mieszaniny kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego wobec błękitu tymolowego jako wskaźnika, przy czym zmiana barwy z czerwonej na żółtą odpowiada odmiareczkowaniu kwasu chlorowodorowego, a zmiana z żółtej na niebieską wskazuje na punkt końcowy miareczkowania kwasu octowego.

ROZWIĄZANIE ZADANIA B13

- a. Absorbancja roztworu 1 to absorbancja tzw. „ślepej próby”. Jej wielkość zależy od czystości odczynników (zawartość śladowych ilości żelaza) używanych do wykonania oznaczenia. Powinna zostać odjęta od absorbancji wszystkich pozostałych roztworów zarówno dla krzywej wzorcowej jak i badanej próbki. Na rysunku przedstawiono wykres krzywej wzorowej, w przedstawionym zakresie jest to linia prosta o współczynniku kierunkowym **0,2014**.



Współczynnik kierunkowy prostej wzorcowej to czułość metody, i odpowiada liczbowo wartości absorpcji właściwej (przy założeniu, że długość drogi optycznej jest równa 1 cm), tj. absorbancji jaką ma roztwór o stężeniu analitu 1 mg/dm³ lub 1 µg/cm³. Korzysta się z zależności:

$$A = a \cdot l \cdot c$$

gdzie A – absorbancja, a – absorpcja właściwa [cm²/µg], l – długość drogi optycznej [cm], c – stężenie [µg/cm³].

Uwzględniając masę 1 mola atomów żelaza 55,85 g/mol można obliczyć stężenie molowe c_m roztworu żelaza o stężeniu 1 mg/dm³. Wynosi ono $1,79 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. Korzystając z zależności Lamberta-Beera:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c_m$$

można obliczyć wartość molowego współczynnika absorpcji ε [dm³/mol·cm]:

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot c_m}$$

Molowy współczynnik absorpcji metody oznaczania żelaza(II) z 1,10-fenantroliną wynosi **$1,12 \cdot 10^4$** dm³/mol·cm.

- b.** W roztworze soli niklu o masie 1,06 g, przygotowanym według procedury do pomiaru spektrofotometrycznego, wyznaczone stężenie żelaza na podstawie pomiaru absorbancji (0,210) wynosi 0,94 mg Fe/dm³. Ponieważ roztwór znajduje się w kolbie o pojemności 50 cm³, to w odważce soli jest **0,047** mg Fe, co stanowi **0,0044%**, **0,044 ‰** lub **44 ppm**.
- c.** W roztworze soli niklu o masie 1,00 g z dodatkiem 0,05 mg żelaza, przygotowanym według procedury do pomiaru spektrofotometrycznego, wyznaczone stężenie żelaza na podstawie pomiaru absorbancji (0,392) wynosi 1,84 mg Fe/dm³. Ponieważ roztwór znajduje się w kolbie o pojemności 50 cm³, to w badanej próbce znajduje się **0,092** mg Fe. Ponieważ w 1 g soli niklu znajduje się 0,044 mg Fe, to odzysk wprowadzonego dodatku wynosi:

$$\% \text{Odz} = (0,092 - 0,044) \cdot 100\% / 0,05 = 96\%$$

Tak więc w odważce 1,06 g soli niklu było $0,047 \cdot 100 / 96 = \mathbf{0,049}$ mg żelaza, co stanowi **0,0046%**.